Über Thermolyse.

Das Ludwig-Soretsche Phänomen in festen Körpern

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
einer hohen philosophischen Fakultät
(mathem.-naturwissenschaftliche Abteilung)
der Georg-August-Universität
zu Göttingen

vorgelegt von

Hermann Wessels
aus Duisburg

Mit 18 Figuren im Text

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Göttingen 1913

Tag der mündlichen Prüfung: 19. XII. 1913

Referent: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. G. Tammann

Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung, vorbehalten.

Sonderabdruck aus Zeitschrift f. physik. Chemie
Band LXXXVII, Heft 2.

Meinen Eltern
in Dankbarkeit gewidmet

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548101_0172

Befindet sich ein einheitliches Gas in einem Raume, in welchem verschiedene Temperaturen herrschen, dann ist — falls nicht die einzelnen Partien durch Kapillaren verbunden sind[1]) — im Gleichgewicht der Druck in allen Teilen derselbe. In Verbindung mit den Gasgesetzen folgt daraus für die Konzentration c, d. h. die Masse in der Volumeinheit, an zwei Stellen 1 und 2 die Beziehung $c_1 T_1 = c_2 T_2$.

van't Hoff hat diese Beziehung auf die Verteilung eines gelösten Stoffes in flüssigen Lösungen übertragen in der Annahme, dass der gelöste Bestandteil den Gasgesetzen folge unabhängig von der Gegenwart des Lösungsmittels. Die Erfahrung hat jedoch die Gültigkeit der einfachen van't Hoffschen Gleichung für das Ludwig-Soretsche Phänomen in Lösungen nicht bestätigt, wie aus den Messungen von Soret[2]), Arrhenius[3]) u. a. hervorgeht.

Es entsteht die Frage, ob und in welcher Weise in den festen physikalischen Gemischen die Zusammensetzung von einem Temperaturgefälle abhängt, ob z. B. in den in der Natur sehr häufigen hydratischen Körpern die flüchtige oder, wenn man will, die gelöste Komponente zum kältern Teile wandert. Dann weiter, mit welcher Annäherung die van't Hoffsche Beziehung auf diese festen Lösungen anwendbar ist.

Im folgenden habe ich auf Veranlassung von Herrn Geh.-Rat Tammann versucht, diese Aufgabe in Angriff zu nehmen und derartige thermolytische Erscheinungen experimentell zu verfolgen.

Was zunächst die Beweglichkeit eines in einem festen Körper gelösten Stoffes überhaupt betrifft, so hat die neuere Forschung gezeigt, dass sowohl in amorphen wie anisotropen festen Körpern Diffusions-

[1]) Vergl. Knudsen, Ann. d. Phys. [4] **31**, 205, 633 (1910).

[2]) Arch. d. sc. phys. et nat. [3] **II**, 48 (1879). Ann. Chim. Phys. **22**, 293 (1881).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **26**, 187 (1898). R.

erscheinungen nachzuweisen sind[1]). Es ist demnach zu vermuten, dass wie in flüssigen Gemischen auch hier die Konzentration der Komponenten von einem Temperaturgefälle abhängig ist.

In welcher Richtung die Bewegung der Komponenten gegeneinander unter dem Einfluss eines Temperaturgefälles stattfindet, ob die gegenseitige Masse, Flüchtigkeit usw. massgebend ist, lässt sich von vornherein nicht angeben. Die ausgeführten Versuche an hydratischen Stoffen haben ergeben, dass das Wasser, also die flüchtigere Komponente, zum kältern Teile wandert; dagegen geht beim Ludwig-Soretschen Phänomen in den kalten Teil der wässerigen Lösung das weniger flüchtige Salz. Es lässt sich auch nicht die Regel aufstellen, dass der gelöste Stoff zur tiefern Temperatur wandert, da eine solche Regel, wie wir gleich sehen werden, vieldeutig formuliert wäre, was besonders bei den hochmolekularen festen Körpern wie Casein, Hämoglobin u. a. zutage tritt. So wäre z. B. ein Casein mit 4% Wasser nach Gewichtsprozenten als eine verdünnte Lösung von Wasser in Casein aufzufassen. Berechnet man aber die imbibierte Wassermenge nach Molekularprozenten, so ergibt sich 90% Wasser. Hiernach wäre also dasselbe Casein eine verdünnte Lösung von Casein in Wasser[2]).

Der Nachweis der Thermolyse durch einen festen Körper bietet einige experimentelle und prinzipielle Schwierigkeiten. Zunächst lässt die bei den Diffusionsversuchen beobachtete geringe Geschwindigkeit, die schon in den flüssigen Lösungen sehr klein ist, nicht erwarten, dass man eine Wanderung in einem Temperaturgefälle immer wird nachweisen können. In den meisten Fällen werden die Reibungswiderstände zu gross sein. So haben die den Mineralogen bekannten scharf abgegrenzten gefärbten Partien in homogenen Kristallen und Gläsern geradezu zu der Anschauung Anlass gegeben, dass die aufgenommenen Bestandteile überhaupt nicht beweglich, sondern chemisch gebunden sind. Um den Verlauf der Thermolyse in praktisch erreichbarer Zeit verfolgen zu können, müssen günstige Systeme unter möglichst vorteilhaften Bedingungen z. B. bei höhern Temperaturen und grossen Temperaturdifferenzen ausgewählt werden.

Es ist in denjenigen Fällen eine grössere Beweglichkeit zu vermuten, wo ein Gas oder Dampf in einem festen Körper imbibiert ist, z. B. Wasserdampf in Gelen, Membranen, Holz, Zeolithen, Alkohol oder Benzol in Kautschuk u. ä. An hydratischen, amorphen wie kristallisierten,

---

[1]) Zusammenstellung bei G. Bruni, Feste Lösungen und Isomorphismus (1908).
[2]) J. R. Katz, Nernstfestschrift S. 201, 1912.

Stoffen ist eine grosse Anzahl untersucht von van Bemmelen[1]), G. Tammann[2]), Katz[3]), Loewenstein[4]) u. a. und in bezug auf charakteristische Eigenschaften wie Dampfspannung, Mischungswärme, Volumkontraktion die Analogie mit flüssigen Gemischen nachgewiesen. Es erwies sich jedoch in allen diesen Fällen unmöglich, homogene Massen in der Art und Weise von der Umgebung abzuschliessen, dass die Wanderung des Wasserdampfes nur innerhalb der Masse selbst stattfindet. Diese Forderung zu verwirklichen, gelang nur bei der Lösung von Benzol in Kautschuk.

Um sich aber der Lösung der Aufgabe auch für die verbreiteten und wichtigen hydratischen Systeme wenigstens zu nähern, wurden die Substanzen gepulvert in ein Glasrohr eingestampft und dann einem Temperaturgefälle ausgesetzt. In dieser Weise wurde besonders Kieselsäurehydrat eingehend untersucht; der Verlauf der Wasserverschiebung konnte bis annähernd zu einem stationären Endzustande verfolgt werden. Allerdings geben derartige Versuche nicht die reine Thermolyse durch den homogenen Körper selbst; sie haben aber aus dem Grunde Interesse, weil man annähernd gleiche Systeme in der Natur verwirklicht findet, wie z. B. in der Ackerkrume, deren Absorptionsvermögen grösstenteils auf den sich ähnlich wie Kieselsäurehydrat verhaltenden Zeolithen und amorphen Doppelsilikaten beruht. Von der Oberfläche nach innen herrscht ein dauernd sich änderndes Temperaturgefälle, wodurch in dieser Richtung thermolytische Ströme hervorgerufen werden können. Dann auch wird in grössern hydratischen Gesteinsmassen der Wassergehalt in verschiedener Tiefe durch das Gefälle der Erdtemperatur bedingt sein, was z. B. beim Eindringen neuer Wassermengen oder beim Sinken der Erdtemperatur zu ungleichmässigen Volumänderungen und den damit verbundenen geologischen Folgeerscheinungen führt.

Die Versuche mit dem in Kautschuk gelösten Benzol, wo der thermolytische Strom nur durch den festen Körper geht, liessen erkennen, dass auch in diesem Falle dessen Geschwindigkeit nur sehr gering ist. Es musste daher erwartet werden, dass dann, wenn ein noch weniger flüchtiger Stoff gelöst ist, die Thermolyse nur sehr schwer nachzuweisen sein wird. Man muss daher Stoffe auswählen, die durch Änderung einer physikalischen Eigenschaft, z. B. der Farbe, Konzentrationsänderungen noch erkennen lassen, die analytisch kaum nachweisbar sind. In Betracht

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 1897—1900.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **27**, 323 (1898).
[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **17**, 800 (1911).
[4]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **63**, 69 (1909).

kommen hier mit Metalloxyden gefärbte Borsäure- und Silikatgläser; dann auch Mischkristalle mit einer gefärbten Komponente. Die Versuche zeigten, dass in allen diesen Fällen auch unter den günstigsten Umständen die Verschiebungen nur ausserordentlich gering sind und sehr langsam erfolgen, manchmal auch überhaupt nicht nachweisbar sind. So konnte in trockenen Gelatineplatten, die mit Pikrinsäure, Kongorot und ähnlichen Farbstoffen imbibiert waren und in einem mit Azobenzol gefärbten Zelluloidstreifen bei einem Gefälle 65°—20° eine Farbänderung nach 14 Tagen nicht konstatiert werden. Aber auch in den Fällen, wo eine Wanderung eintrat, konnte die Einstellung des Endzustandes nicht abgewartet werden. Es mussten sich daher diese Untersuchungen im wesentlichen auf das qualitative Eintreten einer Thermolyse und Beobachtung des Gangs zum stationären Zustand, weniger auf diesen selbst erstrecken.

Zunächst wurden einige qualitative Versuche mit Buchenholzstäbchen unternommen, die über Richtung und ungefähren Verlauf der Thermolyse in einem hydratischen Körper orientierten. Es wurde ein Stäbchen aus zimmertrockenem Holze gedreht und in ein möglichst genau passendes Glasrohr fest eingeschlossen. Das 15 cm lange Rohr von 1 cm Durchmesser wurde 5 cm weit in den Dampf siedenden Wassers getaucht. Nach einigen Stunden machte sich kurz ausserhalb des erwärmten Endes, also etwa an der Stelle, wo das Temperaturgefälle aufhört, und Zimmertemperatur herrscht, eine intensive Dunkelfärbung bemerkbar; ein Zeichen dafür, dass sich Wasser aus dem wärmern Teile hier angesammelt hatte. Im weitern Verlauf schied sich an derselben Stelle etwas flüssiges Wasser aus. Nach einem Tage wurde das Stäbchen in sechs Teile zerschnitten, und der Wassergehalt durch Trocknen bei 115° bestimmt. Es ergab sich folgendes Resultat:

←.....100°.....×.....ca. 20°.....→

4·0% 5·03% 27·8% 24·8% 19·5% 13·0%

Die ersten beiden Teile mit 4% und 5% befinden sich bei 100°. Aus ihnen ist das Wasser fortgewandert und hat sich am stärksten in den Teilen 3 und 4 mit 27·8, bzw. 24·8% angesammelt. Da sich in dem dritten Abschnitt mit 27·8% flüssiges Wasser ausschied, liegt also dieser Wert oberhalb der Sättigungskonzentration bei 20°.

Um ein Auftreten flüssigen Wassers an dieser Stelle zu vermeiden, wurde ein zweiter Stab über 50% Schwefelsäure etwa 10 Tage getrocknet und dann in gleicher Weise erwärmt. Nach einem Tage zeigte sich wieder kurz ausserhalb des erwärmten Endes eine deutliche Dunkel-

färbung, aber bedeutend schwächer als im ersten Falle. Der Versuch wurde nach vier Tagen unterbrochen und der Stab in 8 Teile zerschnitten, deren Wasserbestimmung folgende Werte ergab:

←.....100°.....×.....ca. 20°.....→

1·27 1·43 2·24 7·9 16·5 15·5 13·3 12·2

Das Temperaturgefälle befindet sich hauptsächlich innerhalb des vierten Teiles von links. In Fig. 1 sind als Abszissen nacheinander die Längen der Stäbchenteile und als Ordinaten die zugehörigen Wassergehalte aufgetragen. Die ursprüngliche Wasserkonzentration $c_0 = 8{\cdot}5\%$ ist punktiert als horizontale Linie eingetragen. An beiden Enden entfernt sich der Wassergehalt von dem ursprünglichen Werte, an dem heissen Ende ziemlich schnell. An dem kältern Ende jedoch sammelt sich das von links kommende Wasser zum grossen Teile in der Nähe des Temperaturgefälles und dringt erst allmählich in den äussern kalten Teil vor. Eine Ausscheidung von Wasser trat nicht auf. Das Holz war an der Stelle des Konzentrationsmaximums stark dunkel gefärbt, während sich der erwärmte Teil bedeutend aufgehellt hatte. Überhaupt lässt sich ungefähr die Wasserverteilung, wie sie in Fig. 1 durch die punktierte Kurve angedeutet ist, an der Färbung des Holzes erkennen. Man kann daher einen derartigen Versuch mit einem Holzstäbchen bequem zur Demonstration benutzen. Schon nach einigen Stunden gibt die Farbe ungefähr die Konzentration des Wassers an und macht eine Analyse entbehrlich.

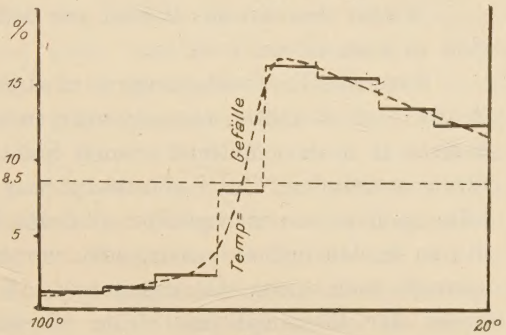

Fig. 1.

Ebenfalls mehr qualitativen Charakter besitzen die folgenden Versuche, bei denen in gleicher Weise gedrehte zimmertrockene Hornstäbchen und weiter dünne Stränge aus Frauenhaar möglichst fest in Glasrohre von 6 mm Durchmesser eingeführt und diese an einer Seite auf 40° erwärmt wurden. Diese Versuche wurden auch aus dem Grunde unternommen, weil diese Stoffe am lebenden Körper ebenfalls einem derartigen Temperaturgefälle ausgesetzt sind, also in ihnen hier bei Temperaturänderungen auch thermolytische Ströme eintreten. Zwei etwa 6 cm lange Hornstäbchen wurden zur Hälfte erwärmt, dann in 3 Teile zerschnitten und der Wassergehalt durch Trocknen bei etwa 103° be-

stimmt. Die Resultate ebenso wie diejenigen der auf ein Drittel ihrer Länge erwärmten Röhrchen mit Haar sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1.

	Versuchsdauer	40°	Temperaturgefälle	20°
Horn	8 Tage	9·88%	14·7 %	18·1%
„	11 „	6·33 „	13·6 „	18·8 „
Haar	8 „	10·35 „	18·25 „	21·1 „
„	14 „	10·05 „	25·4 „	19·3 „

Wieder wandert das Wasser aus dem erwärmten Teile und sammelt sich in dem kalten Teile an.

Ganz dieselbe Erscheinung wird eintreten, wenn man Fasern, Häute, Wolle und ähnliche wasseraufnehmende Stoffe ebenso behandelt. So kann z. B. in dem Material unserer Kleidung ein solcher thermolytischer Strom stattfinden, der Wasserdampf von der höher temperierten Innenseite nach aussen transportiert und den Diffusionsstrom unterstützt, der die an beiden Seiten herrschenden verschiedenen Dampfkonzentrationen auszugleichen sucht. Ist dagegen die Umgebungstemperatur höher, so findet der thermolytische Strom in umgekehrter Richtung statt und hemmt den Diffusionsstrom.

Thermolyse in einem mit gepulvertem Kieselsäurehydrat gefüllten Röhrchen.

Die bisher für die qualitativen Versuche verwendeten Stoffe leiden darunter, dass ihre Struktur zu unbestimmt ist, um eine ganze Reihe von gleichen Systemen gleichmässig herstellen und die verschiedene Zeiten exponierten Röhrchen miteinander vergleichen zu können. Es wurde daher für den Fall, dass neben der reinen Thermolyse auch eine Destillation durch den Dampfraum stattfinden kann, das gut untersuchte Kieselsäurehydrat in gepulverter Form gleichmässig in die Diffusionsröhrchen eingefüllt.

Das Kieselsäurehydrat ist der typische Vertreter einer ganzen Reihe von anorganischen hydratischen Stoffen, für welche ausgedehnte Untersuchungen einen kontinuierlichen Verlauf der Dampfdruckkurven nachgewiesen haben. Es gehören hierzu vor allem die hydratischen Metalloxyde, Zeolithe und gewisse Silikate. Im Gegensatz zu den eigentlichen Hydraten, in denen das Wasser in ganzzahligen Verhältnissen gebunden ist, und für die J. L. Andreae[1]) den Gesetzen der Phasenlehre ent-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 7, 241 (1891).

sprechend eine diskontinuierliche Änderung der Dissociationsspannung in Abhängigkeit vom Wassergehalt festgestellt hat, wird hier das Wasser in kontinuierlichem Verhältnis homogen aufgenommen. Diese hydratischen Körper gehorchen also der Definition eines festen physikalischen Gemisches, und es ist die Analogie mit den flüssigen Gemischen nahe gelegt. Wir dürfen also erwarten, dass die Verteilung des imbibierten Wassers innerhalb eines homogenen Stücks in bestimmter Weise von einem Temperaturgefälle abhängt. Nun handelt es sich bei den wirklich ausgeführten Versuchen, wo das Hydrat in Pulverform in etwa 18 cm lange Glasröhrchen gefüllt und die Hälften dieser auf verschiedenen Temperaturen gehalten werden, nicht um die reine Thermolyse durch den homogenen Körper. Durch die eingeschlossenen Lufträume findet gleichzeitig eine Destillation des Wasserdampfs in den kältern Teil statt. Es hat dies zur Folge, dass der Wasserstrom von warm zu kalt beschleunigt wird. Aus der Tatsache, dass bei den Hydraten mit kontinuierlicher pc-Kurve die Aufnahme von Wasser sehr schnell geschieht, und die Geschwindigkeit von der Korngrösse wenig abhängt, ist mit G. Tammann zu schliessen, dass der Diffusionskoeffizient in derartigen Körpern sehr gross und vielleicht nicht sehr viel kleiner als in Luft ist. Somit würden also die Versuche auch hinsichtlich der Geschwindigkeit des Wasseraustausches ein angenähertes Bild der reinen Thermolyse geben.

Für den stationären Endzustand, der sich schliesslich einstellen wird, darf man wohl annehmen, dass der Dampfdruck p in allen Teilen des Röhrchens gleich ist. Das Hydrat hat zu Anfang an allen Stellen x des Röhrchens die Konzentration c_0. Durch das Anlegen des stationären Temperaturgefälles entsteht an jeder Stelle x der durch c_0 und die betreffende Temperatur bestimmte Dampfdruck p_x. Dieser ist an jeder Stelle verschieden. Er gleicht sich mit der Zeit aus durch eine Änderung der Konzentration bis zum Endzustande, charakterisiert durch:

$$\frac{dp}{dx} = 0.$$

Betrachten wir den zeitlichen Verlauf der Wanderung des Wassers, so liegt folgende Annahme nahe. Die in der Zeiteinheit durch die Querschnittseinheit gehende Wassermenge Q wird proportional dem an dem betreffenden Querschnitt x herrschenden Dampfdruckgefälle sein, also:

$$Q = -k\frac{dp}{dx}, \qquad (1)$$

worin zur Vereinfachung k = konst. angenommen wird. Bedeutet dann

t die Zeit und c die Konzentration des Wassers, so ergibt sich aus (1) die Differentialgleichung:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = k \cdot \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} \tag{2}$$

worin p als Funktion von c und T aufzufassen ist.

Aus Gleichung (2) kann man für den Verlauf des Vorganges im ersten Stadium leicht folgendes ableiten. Im ganzen Rohr besteht zunächst die Konzentration c_0, dann werden die beiden Hälften auf T_1, bzw. T_2 gebracht. Es sei angenommen, dass sich der stationäre Temperaturzustand und ebenso der zu T_x und c_0 gehörende Dampfdruck sofort herstelle. Wenn man $\left(\frac{dp}{dT}\right)_c = \text{konst.}$ annimmt, was in Annäherung zutreffen wird, dann ist an jeder Stelle x, p_x direkt proportional T_x. Nach dieser Annahme erfüllt zu Beginn des Versuchs der Dampfdruck, in Abhängigkeit von x aufgetragen, etwa die in Fig. 2 gezeichnete Kurve.

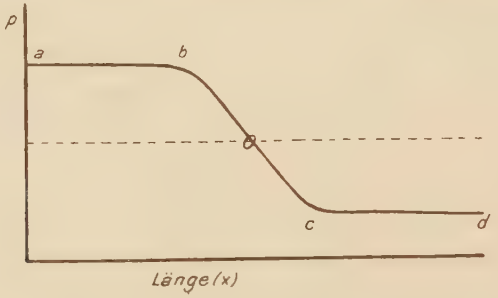

Fig. 2.

Der Teil $\overline{bc}$ entspricht dem Temperaturgefälle, während in $\overline{ab}$ und $\overline{cd}$ konstante Temperatur herrscht.

Nun bestimmt $\frac{\partial^2 p}{\partial x^2}$ die Krümmung der Kurve in Fig. 2. In den äussern Teilen $\overline{ab}$ und $\overline{cd}$ ist die Krümmung Null. Von b, bzw. c bis nach der Mitte 0 wächst sie bis zu einem Maximalwerte und fällt dann wieder auf Null.

Nach Gleichung (2) tritt dementsprechend zu Anfang eine Konzentrationsänderung nur in den Querschnitten ein, die den gekrümmten Teilen der Kurve entsprechen, also links und rechts von der Mitte. Und zwar wird Wasser von links nach rechts transportiert, wobei sich die Konzentration in 0 nicht ändert. Hierdurch sinkt der Dampfdruck bei b, und in weiterem Verlauf dringt dann aus $\overline{ab}$ Wasser nach b hin vor und umgekehrt von c aus nach cd. Es ist bei nicht zu grosser Diffusions-

geschwindigkeit nach diesen Betrachtungen zu erwarten, dass bei kürzerer Versuchsdauer von der Mitte nach links, also zum wärmern Ende, ein Minimum und nach rechts zum kältern Ende ein Maximum der Konzentration nachzuweisen ist.

Im weitern Verlaufe wandert dann immer mehr Wasser von $\overline{ab}$ nach $\overline{cd}$ hinüber.

Wenn man als treibende Kraft innerhalb des hydratischen Körpers einen — dem Dampfdruck proportionalen — osmotischen Druck P des imbibierten Wassers annimmt, und für diesen die Gleichung $P = K.c.T$ gilt, dann müsste für zwei Querschnitte 1 und 2 des hydratischen Zylinders im stationären Endzustande die van't Hoffsche Beziehung $\frac{c_2}{c_1} = \frac{T_1}{T_2}$ bestehen.

Die ausgeführten Versuche in einem Konzentrationsintervall von 10 bis 20% Wasser zeigen eine erhebliche Abweichung von dieser Beziehung. Bei abnehmender Gesamtkonzentration nähern sich jedoch die Werte von $\frac{c_2}{c_1}$ dem Verhältnis $\frac{T_1}{T_2}$.

Verwandt wurde von Kahlbaum bezogenes Kieselsäurehydrat mit etwa ein Molekül H_2O. Von Wichtigkeit für die Versuche ist es, dass wirklich p eine bestimmte Funktion von c und T ist und sich nicht etwa mit der Zeit ändert. Es ist dies deshalb zu beachten, weil die Untersuchungen von van Bemmelen eine irreversible Zustandsänderung nachgewiesen haben, die erst nach längerem Altern aufhört. Über das Alter des verwandten Hydrats war nichts bekannt, jedoch zeigte die Einstellung des Gleichgewichts bei den später zu andern Zwecken bestimmten Dampfdruckkurven (Tabelle 6), dass das Hydrat im reversiblen Zustand angelangt war. Die Einstellung des Gleichgewichts mit einem bestimmten Dampfdruck der Umgebung ergab nämlich, von höhern und niedern Werten der Konzentration ausgehend, jedesmal dieselben Werte.

Der Versuch mit Holz hat schon darauf aufmerksam gemacht, dass bei zu hohem ursprünglichen Wassergehalt an einigen Stellen bei der Thermolyse Wasser in flüssiger Form auftreten kann. Das Hydrat musste also bis zu einem gewissen Grade entwässert werden. Zu diesem Zwecke wurde es unter Glasglocken bei 25° über Schwefelsäure-Wassergemischen mit verschiedenen Wasserdampfspannungen ins Gleichgewicht gebracht. Die Einstellung ergab bei den verschiedenen Säuregemischen folgende Prozentgehalte:

Prozentgehalt des H_2SO_4	25	35	50	70	90
Wassergehalt des Hydrats	31·0	20·75	17·14	14·35	10·33

Die zugehörigen Gleichgewichtsdampfdrucke in Abhängigkeit vom Wassergehalt aufgetragen (Fig. 9), ergibt die Dampfspannungsisotherme für 25°. Wie die graphische Darstellung zeigt, hat sie die allgemeine Gestalt der Isothermen quellbarer Körper.

Zur Herstellung zweier verschiedener Temperaturen wurden zwei kubische Kupferkasten mit der Kantenlänge 15 cm gegeneinander gestellt. An den beiden anstossenden Seiten waren genau gegenüber je sechs dünne Metallhülsen in das Innere hinein angebracht. In diese wurden die mit der Kieselsäure gefüllten etwa 18 cm langen Röhrchen in Watte gehüllt derart hineingesteckt, dass sie ungefähr je zur Hälfte in die beiden Kasten hineinragten. Etwa 1 cm blieb in der Mitte ausserhalb der Bäder. Die Wasserbäder wurden durch Rührer und Thermoregulatoren auf 55 und 35° konstant gehalten. Die Temperaturen schwankten Tag und Nacht hindurch um etwa $\pm 0{\cdot}25°$, was in Anbetracht der zu erwartenden Genauigkeit ausreichte.

Das auf einen bestimmten Wassergehalt gebrachte Pulver wurde möglichst schnell und gleichmässig in ein Glasrohr eingestampft, dieses mit einem fast schliessenden Glasstäbchen verkittet und die Kittstelle mit einem Gummischlauch überzogen. Dann wurden die Röhrchen dem Temperaturgefälle ausgesetzt, einzelne bis zu sieben Wochen, und zwar immer mit der Kittstelle in dem kältern Bade. Nach Ausführung des Versuchs wurde die enthaltene Substanz schnell nacheinander in sechs Fläschchen gefüllt und der Wassergehalt durch Glühen im Platintiegel bis zur Gewichtskonstanz bestimmt. Beim anfänglichen Glühen wurde das Hydrat zunächst grau, dann weiss, was nach van Bemmelen dadurch zu erklären ist, dass minimale Mengen fremder Substanz aus der Luft absorbiert waren.

1. Versuchsreihe.

In der Tabelle 2 ist die erste Versuchsreihe wiedergegeben mit dem über 50% H_2SO_4 ins Gleichgewicht gebrachten 17·14% Wasser enthaltenden Hydrat.

Der Prozentgehalt ist — wie durchweg — ausgedrückt in g Wasser pro 100 g geglühter Substanz. Es ist damit die Konzentration sehr nahe als Masse in der Volumeinheit ausgedrückt; denn das Kieselsäurehydrat ändert in dem untersuchten Gebiete mit Temperatur und Wasseraufnahme[1]) sein Volumen nicht merklich.

Die Zahlen der wagerechten Reihen geben nacheinander den gefundenen Gehalt der einzelnen Röhrchenabschnitte, und zwar befindet

[1]) van Bemmelen, Zeitschr. f. anorg. Chemie **23**, 326 (1900).

Tabelle 2.

Kieselsäurehydrat mit 17·14% Wasser.

Versuchsdauer	55°	55°	Temperaturgefälle		35°	35°	Gesamtgehalt
1 Tg.	15·25	15·24	16·5	20·0	18·35	18·23	17·1
	15·25				18·29		
3 „	15·28	14·88	14·95	19·15	19·58	19·48	17·06
	15·08				19·53		
7 „	14·8	14·9	15·23	19·32	20·36	19·9	17·4
	14·85				20·13		
10 „	14·62	14·82	14·80	20·0	21·3	21·4	17·6
	14·72				21·35		
16 „	13·75	14·25	14·07	19·47	21·55	20·95	17·0
	14·0				21·25		
22 „	13·88	13·75	14·35	20·25	21·18	20·98	17·08
	13·82				21·08		
26 „	13·67	13·87	13·88	18·43	22·3	22·75	17·35
	13·77				22·53		
35 „	13·7	13·61	14·15	18·36	21·75	21·5	17·3
	13·66				21·63		
49 „	13·3	13·68	14·18	20·0	22·9	22·75	17·3
	13·49				22·83		

sich links das auf 55° und rechts das auf 35° erwärmte Ende. Das Temperaturgefälle befindet sich ganz innerhalb der beiden mittlern Abschnitte, die zusammen immer mindestens ein Drittel des gesamten Röhrchens, also etwa 6—7 cm umfassten. Der Abstand der beiden Bäder betrug etwa 1—1·5 cm, so dass innerhalb der beiden äussern Teile an jedem Ende die Temperatur gleichmässig konstant war. Das Mittel aus den beiden Teilen ist daher besonders angegeben. Zu Anfang des Versuchs hat das Mittel zwar keinen bestimmten physikalischen Sinn; wenn jedoch das System in den Gleichgewichtszustand oder diesem nahe gekommen ist, sollten die beiden Abschnitte gleichen Gehalt aufweisen. In der letzten Vertikalspalte sind die aus den je sechs einzelnen Glühbestimmungen erhaltenen Gesamtwassergehalte angegeben. Sie sind zwar fast durchweg etwas grösser als 17·14%, stimmen aber annähernd damit überein, ein Zeichen dafür, dass der Röhrchenverschluss ausreichend dicht ist, und die Versuche brauchbare Resultate liefern.

Eine graphische Veranschaulichung der Konzentrationsverhältnisse für aufeinanderfolgende Zeiten gibt Fig. 3. Als Abszissen sind hintereinander die Mengen der aus jedem Abschnitt erhaltenen trockenen

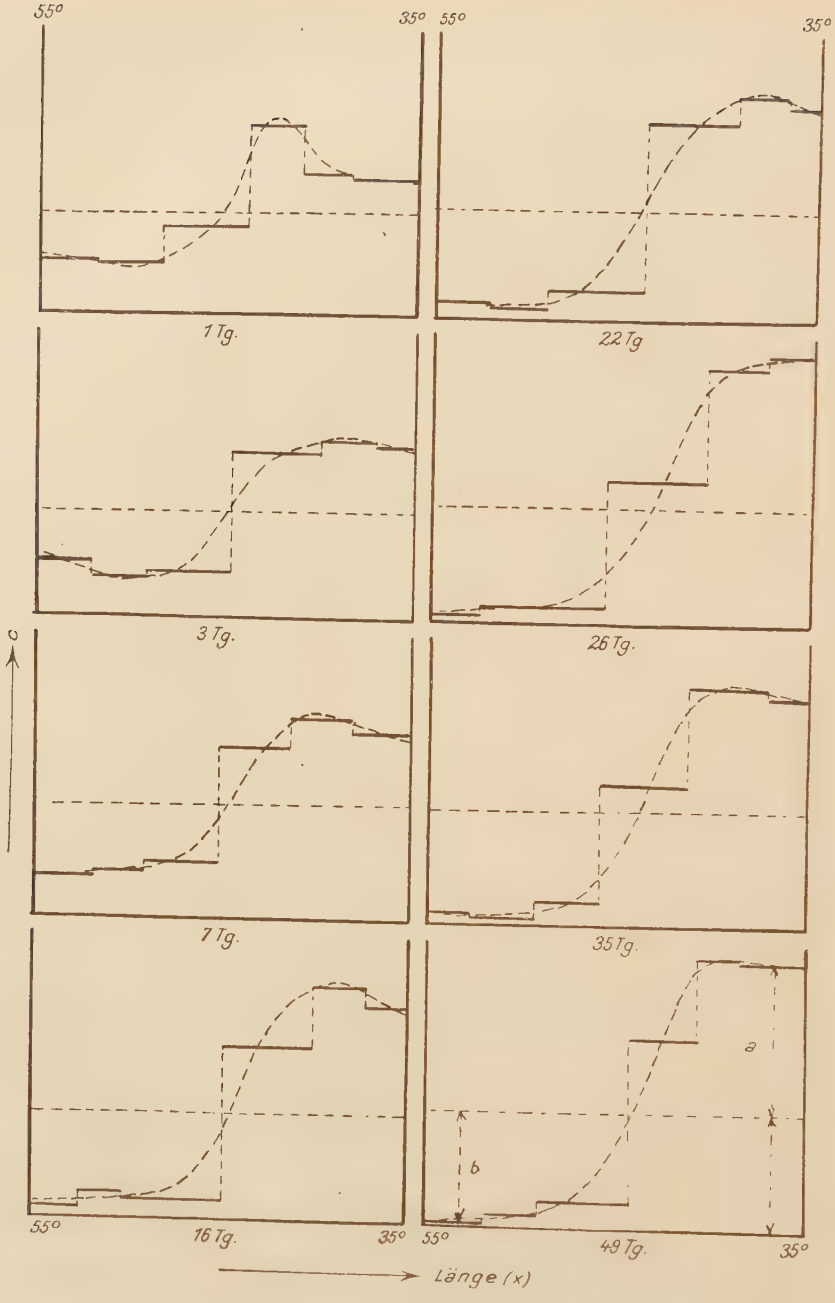
55°
35°
55°
35°
1 Tg.
22 Tg
3 Tg.
26 Tg.
c
7 Tg.
35 Tg.
a
b
55°
16 Tg.
35°
55°
49 Tg.
35°
Länge (x)

Fig. 3.

Substanz, die etwa der Länge des Abschnitts entsprechen, und als Ordinaten die zugehörigen Wassergehalte aufgetragen. Die einzelnen Abschnitte sind zu gross, um eine genaue Kurve hindurchlegen zu können. Am linken Ende der Teilfiguren herrscht die höhere Temperatur.

Man sieht, dass schon nach einem Tage eine erhebliche Wasserverschiebung eingesetzt hat, und zwar von dem wärmern zum kältern Teile. Innerhalb des mittlern Teils hat, wie es nach den Erörterungen auf S. 12 zu erwarten ist, die stärkste Verschiebung stattgefunden. Es wird dies angedeutet durch das stark ausgeprägte Maximum der Konzentration von der Mitte nach der kalten Seite hin und das, wenn auch weniger deutliche, aber auch vorhandene Minimum nach der warmen Seite. Dass das Minimum schwächer ausgebildet ist als das Maximum, dürfte darin seinen Grund haben, dass bei der um 20° höhern Temperatur in der linken Hälfte die Diffusionsgeschwindigkeit grösser ist, also viel schneller ausgleichend auf den Extremalwert einwirkt. Dagegen kann das rechts von der Mitte angesammelte Wasser nicht so schnell in den äussersten rechten Teil hineindiffundieren.

In den weitern Figuren für längere Versuchszeiten gleichen sich die extremalen Konzentrationswerte gegen die Enden immer mehr aus, und man sieht, dass die Wasserverteilung einem Zustande zustrebt, in dem die äussern Enden, innerhalb deren die Temperatur gleich ist, auch gleiche Konzentration annehmen; denn die Unregelmässigkeit der Abweichungen bald in der einen, bald in der andern Richtung (vgl. Tabelle 7), deutet darauf hin, dass diese Versuchsfehlern zuzuschreiben sind. Über den genauen Verlauf der Kurve innerhalb des Temperaturgefälles kann man wegen der Grösse der Intervalle keinen Aufschluss erlangen.

Die gezeichneten cx-Kurven haben zu der Tx-Kurve ungefähr symmetrische Gestalt. Am kalten Ende hat sich die Konzentration von der ursprünglichen Konzentration bedeutend weiter entfernt als am warmen Ende. In Fig. 3 sind für das 49 Tage dem Temperaturgefälle ausgesetzte, dem Gleichgewicht am nächsten befindliche Rohr diese Abstände mit a, bzw. b bezeichnet. Es ist bei 35°: $a = 5{\cdot}53\%$ und bei 55°: $b = 3{\cdot}81\%$.

Für dasselbe Rohr beträgt das Verhältnis $\frac{c_2}{c_1}$ etwa 1·6, während $\frac{T_1}{T_2} = 1{\cdot}06$. Die Abweichung von der S. 13 abgeleiteten Beziehung ist also recht beträchtlich.

Die schon erwähnten Mittelwerte aus den Konzentrationen der

Enden sind in Fig. 4 in Abhängigkeit von der Zeitdauer des betr. Versuchs aufgetragen.

Man erkennt, wie die Konzentrationen am warmen und kalten Ende immer mehr auseinanderstreben, zuerst sehr schnell, dann immer langsamer von dem gemeinsamen Werte c_0 nach c_2 am 35°-Ende und nach c_1 am 55°-Ende. Die Versuche wurden bis zu 49 Tagen fortgesetzt. Wie Fig. 4 zeigt, ist bis dahin der Endzustand noch nicht vollständig erreicht. Es nimmt die Konzentrationsdifferenz noch dauernd etwas, wenn auch nur wenig zu.

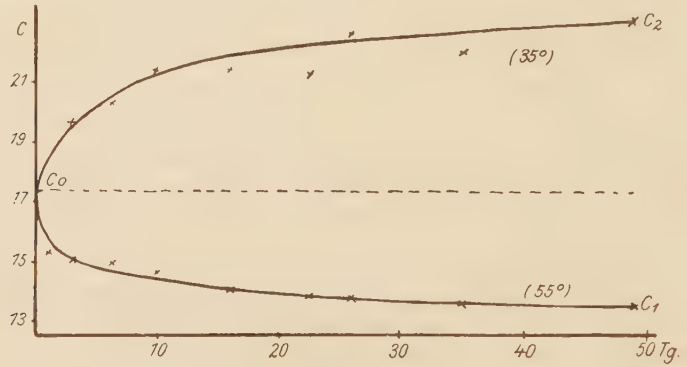

Fig. 4.

2. Versuchsreihe.

In der Vermutung, dass sich der Endzustand bei einem stärker entwässerten Hydrat schneller einstellt, wurde eine zweite Versuchsreihe bei denselben Temperaturen 55 und 35° mit dem über 90% H_2SO_4 ins Gleichgewicht gekommenen Material ausgeführt. Die Resultate sind in Tabelle 3 enthalten. Die Konzentration der eingefüllten Substanz be-

Tabelle 3.

Kieselsäurehydrat mit 10·33% Wasser.

Versuchsdauer	55°	55°	Temperaturgefälle		35°	35°	Gesamtgehalt
9 Tg.	11·2	10·9	10·8	12·7	13·68	14·63	12·22
	11·05				14·16		
21 „	11·12	11·08	11·12	13·24	14·5	14·54	12·45
	11·1				14·52		
31 „	11·91	11·78	11·89	13·45	15·0	15·3	13·25
	11·85				15·15		
49 „	10·85	11·45	11·32	13·6	15·2	14·5	12·6
	11·15				14·85		

trug 10·33%. Die in der Tabelle angegebenen Gesamtwassergehalte liegen jedoch bedeutend höher, etwa bei 12·5%.

Unter sich stimmen sie jedoch bis auf den dritten Wert bei 31 Tage einigermassen überein, so dass die Röhrchen miteinander vergleichbar sind. Die Differenz gegen 10·33% dürfte darauf zurückzuführen sein, dass das stark entwässerte Hydrat beim Einfüllen und Herausnehmen rapide Wasser aus der Luft anzieht (vgl. S. 25). Die Operationen wurden alle möglichst gleichmässig vollzogen, wodurch die Übereinstimmung erreicht wurde.

Die Wasserverteilung in den einzelnen Röhrchen zu verschiedenen Zeiten ist nicht besonders gezeichnet. Die erste Messung wurde erst nach neun Tagen ausgeführt, wo die Maxima und Minima zu den Seiten der Mitte schon verschwunden sind. Wie aus Tabelle 3 zu ersehen ist,

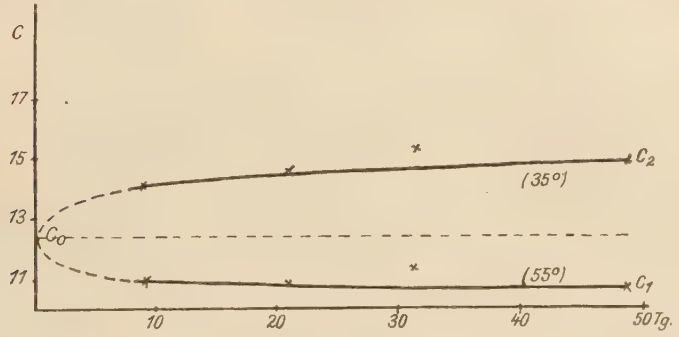

Fig. 5.

haben für längere Versuchsdauer die *cx*-Kurven einen ähnlichen Verlauf wie in Fig. 3. Die Mittelwerte der Konzentration der beiden Endabschnitte sind ähnlich wie vorher in Abhängigkeit von der Zeit in Fig. 5 aufgetragen.

Von c_0 ausgehend, streben die Konzentrationen wieder nach c_2 und c_1 auseinander. Das dritte Röhrchen fällt, wie schon erwähnt, wegen seines höhern Wassergehalts heraus. Man kann seine Werte mitbenutzen, wenn man die Differenzen der Mittelwerte vergleicht. Es ergibt sich:

nach	9	21	31	49 Tagen
Differenz:	3·11	3·42	3·30	3·7%

Von 9 bis zu 49 Tagen ändert sich die Differenz nur noch wenig, so dass man das System als praktisch in den Endzustand gekommen ansehen kann. Wieder hat sich die Konzentration am kältern Ende vom ursprünglichen Werte c_0 weiter entfernt, als am wärmern Ende. Die Abstände bei dem 49-tägigen Versuche betragen am kalten Ende 2·25% und am

warmen 1·45%. Es ist $\frac{c_2}{c_1} = 1{\cdot}33$ gegen $\frac{T_1}{T_2} = 1{\cdot}06$; ebenfalls eine grosse Abweichung von der van't Hoffschen Beziehung.

3. und 4. Versuchsreihe.

Mit einem stärkern Temperaturgefälle wurden in einem zweiten Apparate zwei ähnliche Versuchsreihen bei der doppelten Temperaturdifferenz 65°/25° ausgeführt. Die Resultate sind in gleicher Weise wie vorher in den Tabellen 4 und 5, und den Fig. 6 und 7 zusammengestellt.

Tabelle 4.

Kieselsäurehydrat mit 10·33% Wasser.

Versuchsdauer	65°	65°	Temperaturgefälle		25°	25°	Gesamtgehalt
13 Tg.	10·49	11·13	11·35	16·42	16·38	16·46	13·46
	10·81				16·42		
22 „	9·83	10·57	11·83	16·65	17·05	16·9	13·45
	10·20				16·98		
48 „	10·08	10·8	10·8	15·95	17·15	17·25	13·55
	10·44				17·2		
						Mittel	13·49

Tabelle 5.

Kieselsäurehydrat mit 14·35% Wasser.

Versuchsdauer	65°	65°	Temperaturgefälle		25°	25°	Gesamtgehalt
35 Tg.	10·9	11·35	12·18	22·22	23·1	22·9	16·45
	11·13				23·0		
43 „	10·9	10·82	11·92	20·8	21·45	21·8	15·15
	10·86				21·63		
48 „	10·7	—·—	11·65	20·4	22·5	22·22	16·1
	10·7				22·36		
						Mittel	15·9

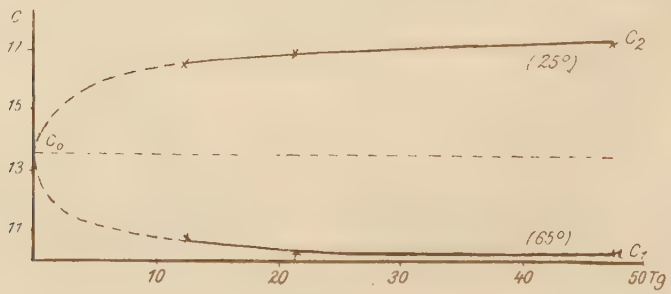

Fig. 6.

Wieder ist in dem System mit grösserem Gesamtwassergehalt (Fig. 7) der Verlauf unregelmässiger und vom Endzustand nach 48 Tagen weiter entfernt, während das weniger wasserhaltige System (Fig. 6) ihm schon ziemlich nahe gekommen zu sein scheint.

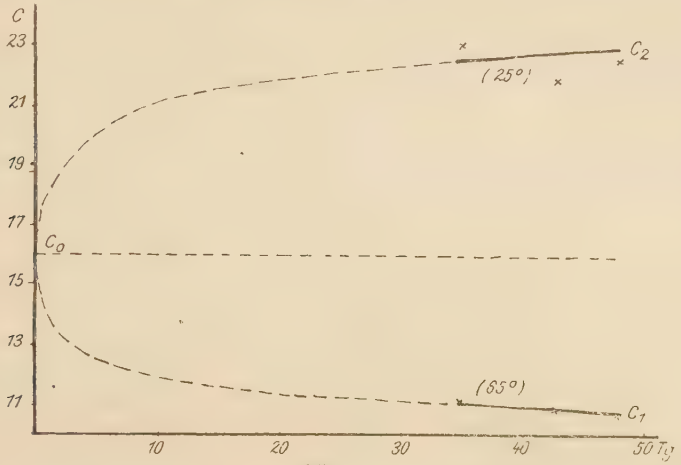

Fig. 7.

Ein Vergleich zwischen dem Verhalten bei einfacher und doppelter Temperaturdifferenz ist nicht möglich, da keine Reihen mit gleichem Gesamtgehalt vorliegen. Man kann nur feststellen, dass beim Verdoppeln der Temperaturdifferenz sich die Konzentrationsdifferenz nicht ganz verdoppelt.

Ob das stärkere Temperaturgefälle die Wanderung des Wassers beschleunigt, kann nicht geprüft werden, da bei den Versuchsreihen 3 und 4 Messungen mit kurzer Versuchsdauer fehlen. Es liegt die Annahme jedoch nahe, so dass in Fig. 6 und 7 die Kurven derart ergänzt sind, dass sie bei c_0 eine steilere Tangente besitzen als die Kurven der Figuren 4 und 5.

Für $\frac{c_2}{c_1}$ ergeben sich die Werte 1·65, bzw. 2·09 gegen $\frac{T_1}{T_2} = 1{\cdot}134$; also wiederum eine starke Abweichung wie bei den Versuchsreihen 1 und 2.

Ist die Gleichheit des Dampfdrucks in allen Querschnitten der hydratischen Säule die Bedingung für den stationären Zustand?

Diese naheliegende Annahme ist nicht selbstverständlich; so hat sich z. B. beim Ludwig-Soretschen Phänomen in Lösungen die Gleichheit des osmotischen Drucks nicht bestätigt. Auch hat Knudsen[1]) auf Fälle aufmerksam gemacht, wo im stationären Zustande in den ver-

[1]) Loc. cit.

schieden temperierten Teilen poröser Körper der Druck eines Gases verschiedene Werte besitzt.

Die Annahme könnte geprüft werden, falls die pcT-Fläche für das Kieselsäurehydrat bekannt wäre. Die Fläche verläuft an allen Stellen kontinuierlich. Ein Schnitt ist uns schon bekannt in der pc-Isotherme für 25°, die konvex zur c-Achse beginnt, dann durch einen Wendepunkt konkav wird. Bei höhern Temperaturen werden die Isothermen immer steiler zur T-Achse abfallen. Die pT-Kurven steigen mit der Temperatur, und zwar in beschleunigter Weise, ähnlich wie bei einem Schwefelsäure-Wassergemisch. Von Wichtigkeit für uns sind die Kurven konstanten Drucks; denn die Punkte, welche durch die cT-Werte an den Enden unseres Röhrchens im stationären Zustande gegeben sind, müssen nach unserer Annahme auf dieser Kurve liegen. Projiziert man die zu T_1 und T_2 gehörenden Punkte einer solchen Kurve für denjenigen Druck p, der sich in unserem Röhrchen eingestellt hat, auf die cT-Ebene, dann erhält man die zugehörigen Konzentrationen c_1 und c_2. Oder aber man projiziert, wie es in Fig. 8 schematisch dargestellt ist, die isothermen Schnitte für T_1 und T_2 auf die pc-Ebene. Die in dieser Ebene durch p gezogene Parallele zur c-Achse muss dann die Projektionen in den c_1 und c_2 entsprechenden Punkten 1 und 2 schneiden. Damit ist eine Prüfung der erhaltenen Resultate möglich.

Fig. 8.

Zu diesem Zwecke wurden die Kurven $(p, c)_{T=\text{konst.}}$ für 35 und 55° bestimmt nach dem van Bemmelenschen Verfahren. Das Hydrat wurde in kleinen Glaseimerchen, die an die Glasstöpsel gutschliessender Flaschen zu befestigen waren, über Schwefelsäure-Wassergemischen im Thermostaten so lange aufgestellt, bis die Gewichtsänderung weniger als 0·01 mg auf 1 g pro Tag betrug, der Wassergehalt dann durch Glühen bestimmt.

Die Einstellung des Gleichgewichts, die durchschnittlich nach 20—30 Tagen erreicht war, wurde sowohl von einem wasserreichern (↑), wie wasserärmern (↓) Produkt ausgehend, hergestellt. In Tabelle 6 sind die gefundenen Werte nebst den Mittelwerten daraus angegeben.

Tabelle 6.

Wassergehalt von Kieselsäurehydrat im Gleichgewicht mit Schwefelsäure-wassergemischen

			bei 35°			
% H_2SO_4	25	35	50	60	70	90
Wassergehalt	↑ 23·95	↑ 18·55	↑ 15·35		↑ 11·2	↑ 6·78
des Hydrats	↓ 23·45	↓ 18·78	↓ 15·62	↓ 13·55	↓ 11·04	↑ 10·33?
			↓ 15·55		↑ 11·09	
Mittel:	23·7	18·67	15·51	13·55	11·11	6·78
			bei 55°			
Wassergehalt	↑ (17·05)		↑ 15·1	↑ 12·95	↑ 10·45	↑ 6·27
des Hydrats			↓ 15·02	↓ 13·1	↓ 10·5	
Mittel:			15·06	13·03	10·48	6·27

Die von beiden Seiten erreichten Einstellungen zeigen eine befriedigende Übereinstimmung. Es ist damit die Reversibilität des Kieselsäurehydrats in dem untersuchten Gebiete erwiesen.

Bei 55° konnte für die 25 und 35%ige Schwefelsäure die Einstellung nicht erreicht werden, da sich Wasser in den Eimerchen kondensierte. Im übrigen wurden die Eimerchen nicht über der Säure zum Wägen abgekühlt, sondern sofort nach der Herausnahme aus dem Thermostaten in Wägegläschen gebracht und darin gewogen.

In Fig. 9 sind die beiden erhaltenen pc-Kurven aus Tabelle 6 gezeichnet.

Die Isotherme für 35° zeigt wieder die charakteristische S-förmige Gestalt. Für die 55°-Isotherme ist nur der untere Teil bestimmt. Sie beginnt wie die andern konvex und läuft dann sehr steil hoch, wird dann aber auch durch einen Wendepunkt in einen konkaven Teil übergehen; denn zu höhern Wassergehalten hin schneiden die Kurven die Dampfdruckkurve der wässerigen Lösung von SiO_2 in Wasser, gehen also fast in eine Horizontale über.

Die Isothermen verlaufen in einem sehr kleinen Konzentrationsintervall, so dass kleine Fehler bei der Bestimmung der Konzentration einen grossen Einfluss auf die Genauigkeit der Kurve ausüben.

In der ersten Versuchsreihe Tabelle 2 kann man das 49 Tage dem Temperaturgefälle ausgesetzte Röhrchen als dem Endzustand am nächsten

ansehen. Geht man also von 22·83 % am kältern Ende aus auf den entsprechenden Punkt *a* der 35°-Isotherme, wie es in Fig. 9 durch Pfeile angedeutet ist, und dann horizontal zur 55°-Isotherme, so gelangt man etwa zu *a″*, entsprechend einer Konzentration von 13·8 %. Das Röhrchen enthielt an dem entsprechenden wärmern Ende 13·49 % Wasser. In gleicher Weise erhält man für die zweite Versuchsreihe Tabelle 3 dem Punkt *b″* entsprechend etwa 11·5 statt 11·15 % im Röhrchen. Es sind dies Abweichungen unter 0·5 %. Die Übereinstimmung kann als ausreichend angesehen werden, in Anbetracht der schon erwähnten Ungenauigkeit der Kurven besonders der 55°-Isotherme.

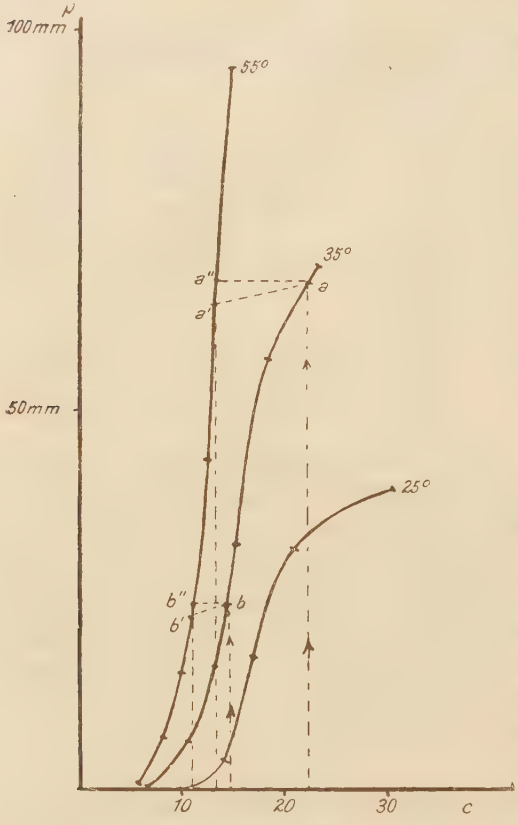

Fig. 9.

Geht man von den Konzentrationen an den beiden Röhrchenenden aus auf die zugehörigen Kurven, was die Punkte *a*, *a′*, bzw. *b*, *b′* liefert, so sollte die Verbindungslinie der auf diese Weise erhaltenen Punkte eine Horizontale sein. Die Abweichung erfolgt in beiden Fällen nach der Seite, dass sie nicht auf den noch nicht erreichten Endzustand zurückgeführt werden kann.

Nun liegen zwar die Punkte der 55 und 35°-Isothermen bei etwas zu hohen Konzentrationen, denn das stark entwässerte Hydrat zieht beim Überführen aus den Schwefelsäureflaschen in den Platintiegel und beim Wägen desselben rapide Wasser aus der Luft an. Die Operationen dauern etwa 1 bis 1½ Minute. Durch Versuche wurde festgestellt, dass in dieser Zeit angezogen wurden von einem

10·33 %	Hydrat	etwa	0·8 %	Wasser
14·35 „	„	„	0·2 „	„
17·14 „	„	„	0·08 „	„

Bringt man diese Korrektion an die Isothermen an, dann laufen allerdings die Verbindungslinien $\overline{aa'}$ und $\overline{bb'}$ fast genau horizontal. Zu bedenken ist jedoch, dass auch der Wassergehalt in den Röhrchenteilen in gleicher Weise zu korrigieren ist; denn auch bei deren Analyse muss die Substanz in einen Platintiegel gebracht und gewogen werden. Die beiden Korrektionen, in gleicher Weise angebracht, würden sich dann aufheben.

Die Abweichungen sind wahrscheinlich auf die verschiedene Stärke des Wasseranziehens aus der Luft zurückzuführen. Einen Anhaltspunkt für die Grösse derartiger Fehler kann man auf folgende Weise gewinnen.

Die beiden Endabschnitte in den Versuchsröhrchen an jeder Seite befinden sich bei gleicher Temperatur und sollten im Endzustande gleiche Konzentration besitzen. Für alle Versuchsreihen kann man annehmen, dass dieser Zustand nach etwa 25 Tagen angenähert erreicht ist. Bestimmt man die Abweichungen voneinander — z. B. positiv in derjenigen Richtung, die einer Fortsetzung des Temperaturgefälles auch in diese Endabschnitte entsprechen würde — dann ergibt sich folgendes Resultat (Tabelle 7).

Tabelle 7.

		$T_1 = 55°$	$T_2 = 35°$
Aus Tabelle 2	26 Tage	+ 0·2 %	+ 0·45 %
„	35 „	— 0·09	— 0·25
„	49 „	+ 0·38	— 0·15
Aus Tabelle 3	31 „	— 0·13	+ 0·3
„	49 „	+ 0·6	— 0·7
Aus Tabelle 4	48 „	+ 0·72	+ 0·1
Aus Tabelle 5	35 „	+ 0·45	— 0·2
„	43 „	— 0·08	+ 0·35
„	48 „	—	— 0·28

Die Regellosigkeit des Vorzeichens deutet darauf hin, dass die Differenzen Versuchsfehlern zuzuschreiben sind.

Die oben konstatierte Abweichung der Punkte a'' von a' und b'' von b' um etwa 0·4 % liegt also durchaus innerhalb der hier auftretenden Fehler, wie Tabelle 7 erkennen lässt. Die Gleichheit des Dampfdrucks im stationären Zustand an beiden Seiten der Hydratsäule kann somit als experimentell nachgewiesen angesehen werden.

Für die Versuchsreihen 3 und 4 wurde diese Bedingung für den Endzustand nicht geprüft, da die Isotherme für 65° mit der angegebenen Methode nicht gut zu bestimmen war.

Ein Punkt ist noch wichtig für die ausgeführten Versuche. Falls die Konzentration an dem kalten Ende den für die betreffende Temperatur T_2 bestimmten Sättigungswert c_s überschreitet, muss hier flüssiges Wasser auftreten. Der Dampfdruck steigt auf den Druck des reinen Wassers bei T_2. An dem wärmern Ende herrscht dann derselbe bekannte Dampfdruck. Bestimmt man dort die Konzentration, so ist damit ein Punkt der T_1-Isotherme bekannt. Es wäre dies eine Methode, die Dampfspannungsisothermen auch für höhere Temperaturen zu bestimmen. Man kann sie modifizieren, indem man zwei kommunizierende Ballons auf verschiedener Temperatur hält, in denjenigen mit höherer Temperatur das Hydrat, und in den andern reines Wasser einfüllt.

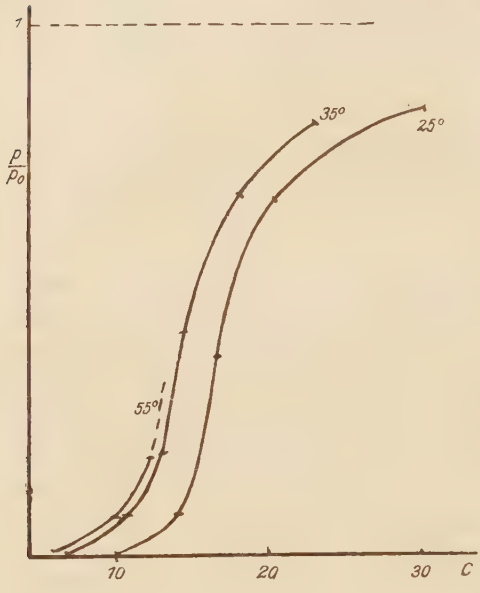

Fig. 10.

Trägt man im Hinblick auf die Nernstsche Formel für ideal konzentrierte Lösungen $-RT \ln \frac{p}{p_0} = -\frac{dQ}{dc}$ das Verhältnis $\frac{p}{p_0}$ in Abhängigkeit von c auf, so ergeben sich die in Fig. 10 gezeichneten Kurven (p_0 = Druck des reinen Wassers).

J. R. Katz[1]) hat gezeigt, dass, falls man das System SiO_2-Wasser als feste Lösung auffasst, und die Quellungswärme Q darstellbar ist durch:

$$Q = \frac{A.c}{B+c},$$

die Form der Isothermen bestimmt ist durch $\left(\frac{dQ}{dc}\right)_{c=0}$. Nimmt man nun an, dass Q zwischen 25 und 35° nicht stark von der Temperatur abhängt, dann müssten alle drei Kurven, Fig. 10, identische Gestalt haben. Die gezeichneten Kurven laufen fast parallel. Es wäre dies wieder eine Bestätigung der Anwendbarkeit der Nernstschen Formel auf diesem Gebiete.

[1]) Loc. cit.

Die letzten Betrachtungen führen auf eine etwas modifizierte Gestalt der pcT-Fläche. Falls nämlich $\left(\frac{dQ}{dc}\right)_{c=0}$ < als etwa 50 kal. ist[1]), verlaufen die $\left(\frac{p}{p_0}; c\right)$-Kurven und damit auch die (pc)-Kurven direkt von Beginn an konkav zur c-Achse. Während also beim Kieselsäurehydrat die Fläche aus einem konvexen und konkaven Teil besteht, wird bei andern Systemen nur der konkave Teil vorhanden sein. Anderseits könnte auch unsere Fläche, falls Q mit T unter den angegebenen Betrag sinkt, in einen bloss konkaven Teil übergehen.

Wirkung eines Temperaturgefälles auf eine Säule von Hydraten mit diskontinuierlicher Änderung der Dampfspannung.

Während bei wasserhaltigen Stoffen mit einer kontinuierlichen pcT-Fläche die Konzentration in einem Röhrchen unter dem Einfluss eines Temperaturgefälles sich kontinuierlich von Ort zu Ort ändert, müssen bei einem Salz mit echten Hydraten oder in ähnlichen Systemen

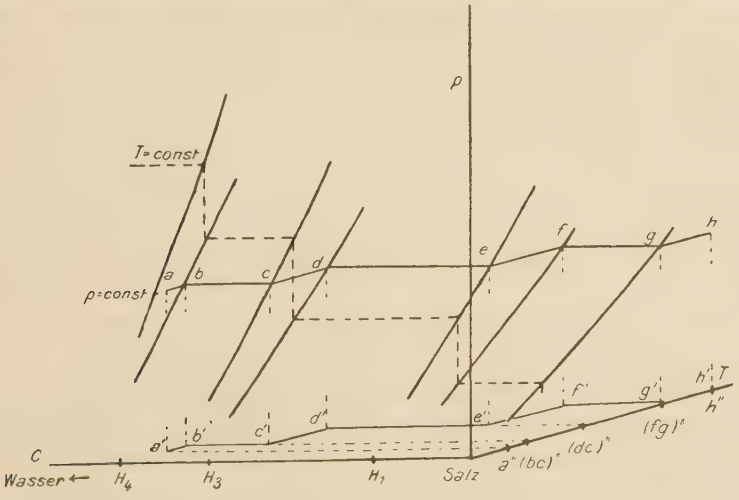

Fig. 11.

getrennte Schichten entstehen. Die Fläche der Dissociationsspannung in Abhängigkeit von c und T besteht aus einzelnen Streifen, deren Schnitte $T =$ konst. parallel zur c-Achse verlaufen, entsprechend dem Umstande, dass jedesmal zwei Hydrate oder Hydrat-wasserfreies Salz ein System vollständigen Gleichgewichts bilden. In Fig. 11 ist ein Teil der Fläche für drei Hydrate H_4, H_3 und H_1 schematisch gezeichnet. Im allgemeinen

[1]) Loc. cit.

ist es nicht notwendig, dass die Dissociationsdruckflächen bei allen Temperaturen untereinander verlaufen; sie können sich bei bestimmten Temperaturen schneiden.

Füllt man ein Rohr mit einem Material von bestimmtem Gesamtwassergehalt und legt ein Temperaturgefälle an, dann wird sich im stationären Zustande wieder in allen Teilen der gleiche Wasserdampfdruck herstellen. Man hat also für das betreffende Temperaturintervall eine Ebene $p =$ konst. durch die gezeichnete Fläche zu legen. Sie durchschneidet die Fläche etwa in dem gebrochenen Linienzuge $abcdefgh$. Jeder Temperatur entspricht ein Punkt auf den senkrechten Flächen der Hydrate, bzw. des wasserfreien Salzes. Die Gesamtheit dieser Punkte wird repräsentiert durch die Strecken ab, cd, ef, gh, bzw. in der cT-Ebene durch die entsprechenden eingestrichenen Projektionen. Die Schnittlinien bc, de, fg dagegen, denen die Systeme, bestehend aus zwei Kristallarten entsprechen, gehören in ihrer ganzen Länge nur zu einem Temperaturpunkte, da sie senkrecht zur pT-Ebene stehen.

Man erhält eine Übersicht über die Verhältnisse zu unserem Versuchsrohr, wenn man den Linienzug $a'b'c'd'e'f'g'h'$ auf die T-Achse projiziert, wodurch man die Punkte a'', $(bc)''$, $(de)''$, $(fg)''$ und h'' erhält. Nebeneinander liegen mit steigender Temperatur von a'' bis $(bc)''$ das entsprechende Hydrat H_4; von $(bc)''$ bis $(de)''$ das Hydrat H_3, von $(de)''$ bis $(fg)''$ dann H_1 und zuletzt bis h'' das wasserfreie Salz. Im stationären Zustande erhält man also nebeneinander scharf getrennt in verschieden langen Schichten die in dem betreffenden Gebiet möglichen Verbindungen, während Schichten aus Gemengen zweier Verbindungen nicht auftreten.

Die Lage des Schnitts $ab \ldots h$ hängt von dem Gesamtwassergehalt des eingefüllten Materials und der Grösse des Temperaturintervalls ab. Bei höherem Wassergehalt ist es möglich, dass der Schnitt $p =$ konst. teilweise durch die Dampfdruckfläche der Lösung eines Hydrats hindurchgeht.

Ist auf eine längere Strecke die Temperatur konstant, dann kann es vorkommen, dass sie gerade dem Punkte $(bc)''$, $(de)''$ oder $(fg)''$ entspricht. In diesem Falle kann auch ein Gemisch zweier Hydrate existieren.

Dadurch also, dass man eine Säule aus einem wasserhaltigen Salze einem Temperaturgefälle aussetzt, wäre eine Methode zur Auffindung der verschiedenen Hydrate und ihrer Existenzbedingungen gegeben. Um ihre Anwendbarkeit zu prüfen, wurden einige Versuche unternommen mit Stoffen, deren Hydrate sich durch verschiedene Farben

unterscheiden, so dass man leicht ihr Auftreten äusserlich erkennen kann.

Als sehr geeignetes Material bot sich das von Buxhoevden und G. Tammann[1]) untersuchte und von Herrn Geh.-Rat Tammann mir zu diesem Zweck zur Verfügung gestellte Magnesiumplatincyanür. Es bildet vier verschieden gefärbte Hydratstufen:

mit	6·8—8·1	aq.	rot
„	5	„	hellgelb
„	4	„	hellgrün
„	2	„	weiss
„	0	„	orange.

Die mit der Luft im Gleichgewicht stehende rote Substanz wurde bei 60° so lange entwässert, bis sie vollständig in das hellgrüne Hydrat mit 4 aq. übergegangen war. Das feine Pulver wurde in ein 18 cm langes Glasrohr eingestampft und dieses 5 cm weit auf 100° erhitzt. Nach etwa zwei Stunden hat sich in dem erwärmten Teil das weisse Dihydrat gebildet. Am Ende des Temperaturgefälles gegen das kalte Ende hin bildete sich eine 4 cm dicke, nach beiden Seiten scharf abgegrenzte Schicht von den roten Hydraten. Das übrige kalte Ende blieb in der Farbe ungeändert. Es fehlen zwischen Weiss und Rot die Schichten des hellgelben und des hellgrünen Hydrats.

Nach längerem Erwärmen beginnt sich die rote Schicht in der Mitte aufzulösen, da zuviel Wasser von dem auf 100° erwärmten Ende herüberdestilliert. Das Röhrchen wurde darauf aus dem Bade entfernt. Nach längerem Lagern bei Zimmertemperatur entstand dann zwischen Rot und Weiss in einer 0·4 cm dicken Schicht das hellgrüne Hydrat, während das gelbe ausblieb.

Um durch einen niedrigern Gesamtwassergehalt eine teilweise Lösung auszuschliessen, wurde das Material so weit entwässert, bis ein Gemenge von weissem Dihydrat und grünem Tetrahydrat entstanden war. Das Gemenge wurde in einem Röhrchen 5 cm weit allmählich bis auf 125° im Ölbade erhitzt. Nach einem Tage hatte sich bei 5 cm — also mitten im Temperaturgefälle — eine scharfe Trennungsstelle zwischen dem weissen Hydrat mit 2 aq. und dem grünen mit 4 aq. ausgebildet. Nach drei Tagen schob sich diese Trennungsstelle bis zu 6·6 cm gegen das kalte Ende vor. Gelbe und rote Hydrate traten am kalten Ende nicht auf, da nicht genügend Wasser herüberdestillierte. Um mehr Wasser in den kalten Teil zu bringen, wurde das Rohr 10 cm weit in

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **15**, 319 (1897).

das Bad eingeschoben. Es reichte aber auch dies nicht aus, um die höhern Hydrate zu erzeugen.

Nach Unterbrechung des Versuchs hatten sich dann aber nach einstündigem Lagern bei Zimmertemperatur alle Hydrate gebildet in einer Reihenfolge, wie sie Fig. 12 angibt. Der äusserste Teil an der kalten Seite ist unverändert geblieben. Der rote Teil bildet sich am Ende des Temperaturgefälles, wohin das meiste Wasser gewandert ist. Auffallend ist die Stellung des hellgelben Hydrats mit 5 aq. zwischen denen mit 4 und 2 aq.

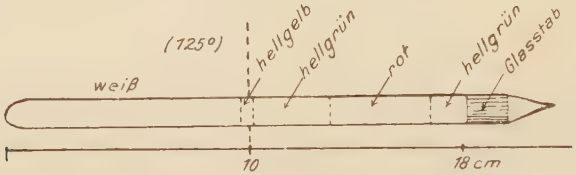

Fig. 12.

In ähnlicher Weise wurden Versuche mit $CoCl_2$ gemacht, dessen Anhydrid blau ist, und das nach Lescoeur[1]) ein rotes Hydrat mit 6 aq. und ein violettes mit 2 aq. besitzt. Das rote Hexahydrat wurde fein gepulvert und über P_2O_5 drei Tage getrocknet, so dass sich teilweise das Dihydrat gebildet hatte. Beim Anwärmen löste sich jedoch die Substanz im Temperaturgefälle auf.

Um dies zu vermeiden, wurde durch Trocknen bei 55° das violette Dihydrat hergestellt. Das damit gefüllte Rohr wurde 8 cm weit erwärmt, und zwar allmählich steigend bis zunächst auf 58°. Nach einem Tage war dann bis zu 6·0 cm, also innerhalb des erwärmten Teils, das blaue Anhydrid entstanden. Darauf folgte bis 6·9 cm eine violette Schicht, darauf eine weisslich rote Schicht bis 8 cm, also zur Mitte des Temperaturgefälles. Darauf folgte bis 8·8 cm eine rosarote Schicht. Den Rest nahm das unverändert gebliebene violette Hydrat ein; durch eine etwas intensivere Färbung gegen die rote Schicht hin, wird angedeutet, dass etwas Wasser auch schon in diesen Teil eingedrungen ist.

Nach zwei Tagen hatte sich die Lage der Schichten nicht merklich geändert. Es wurde daher die Temperatur weiter gesteigert bis auf 63°. Dadurch rückt das blaue Anhydrid bis gegen 7·5 cm vor, die violette Schicht des Dihydrats verschmälert sich von 0·9 auf 0·3 cm, und die weisslichrote Schicht wird ebenfalls rosarot. Bei noch weiterer Temperatursteigerung verschwindet die violette Schicht ganz; ausserdem aber löst sich die Substanz an der Stelle des Temperaturgefälles auf.

[1]) Recherches sur la dissolution etc. Lille 1888.

Die weisslichrote Schicht ist nicht als besonderes Hydrat aufzufassen, sondern ist mit der rosaroten Schicht identisch. Die hellere Schicht liegt in der wärmern und die dunklere in der kältern Hälfte des Temperaturgefälles. Der Farbunterschied wird auf die verschiedene Temperatur zurückzuführen sein.

In diesem Falle werden also wirklich die drei bekannten Hydrate nebeneinander erhalten.

Ein drittes Rohr mit einem noch wasserärmern blauvioletten Material wurde bis auf 125° erwärmt. Es bildete sich innerhalb des erwärmten Teils eine scharfe Trennungsstelle zwischen Blau und Violett. Der Teil von dieser bis zum kalten Ende blieb violett mit einer etwas intensivern Färbung am kalten Ende des Temperaturgefälles. Das rote Dihydrat tritt bei einer Versuchsdauer von sechs Tagen nicht auf.

Es wurde noch versucht, die Hydrate von $CuSO_4$ mit 1, 3 und $5\,H_2O$, deren Farbe sich von Grünlichblau bis Blau ändert, nebeneinander zu erhalten. Der Unterschied in der Färbung des feinen, fast weissen Pulvers ist aber so wenig deutlich, dass im Temperaturgefälle 125°/20° ein Auftreten von Schichten nicht bemerkt werden konnte.

Die Versuche zeigen, dass die Methode kein sicheres Hilfsmittel zur schnellen Auffindung der in einem Temperaturintervall möglichen Hydrate darbietet, ganz abgesehen davon, dass sie nur in den seltenen Fällen anwendbar ist, wo sich die einzelnen Hydrate durch ihre Farben unterscheiden. Das Gelingen hängt zu sehr von dem richtigen Wassergehalt des Ausgangsmaterials, von dem Temperaturintervall und der Versuchsdauer ab. Ausserdem führt das aus dem warmen Teile destillierende Wasser durch Ansammlung am Ende des Temperaturgefälles den Übergang in die wässerige Lösung herbei, was nur durch sehr allmähliches Anwärmen vermieden werden kann.

Thermolyse von Benzol in Kautschuk.

Wie schon hervorgehoben, findet bei den bisherigen Versuchen die Wanderung der einen Komponente nicht ausschliesslich innerhalb des festen Körpers selbst statt. Ein solcher Fall lässt sich verwirklichen, wenn man als Lösungsmittel Kautschuk nimmt und diesen fest in ein Glasrohr einpresst. Als geeignetes Material erwies sich ein engkalibriger, schwarzer Kautschukschlauch von etwa 2 mm Wandstärke, der sich mittels eines eingeführten Glasstabes fest an die Wandung eines Glasrohres anpressen lässt. Kautschuk nimmt den Dampf verschiedener Flüssigkeiten, z. B. von Alkohol und Benzol in reichlicher Menge auf, und zwar bis zu einem Sättigungswert, der kontinuierlich von dem

Benzoldampfdruck im Aussenraum abhängt. Es ist also p eine bestimmte Funktion von c und T. Um dies festzustellen, wurde für 30° die Konzentration des Benzols in Kautschuk bei verschiedenen Dampfspannungen ermittelt.

Es wurden zu diesem Zwecke Kautschukschnitzel an die Deckel von Wägegläschen befestigt und in weite Reagensrohre im Thermostaten eingehängt. Sie wurden umspült von einem Luftstrom, der vorher zwei Waschflaschen mit Benzol, die in einem zweiten Thermostaten auf verschiedener Temperatur von 8 bis 25° gehalten werden konnten, passiert hatte, also von Benzoldampf mit bekannter Spannung gesättigt war. Von Zeit zu Zeit wurden die Schnitzel schnell in die zugehörigen Wägegläser gebracht und die Gewichtsänderung bestimmt. Nach etwa zehn Stunden war die Einstellung des Gleichgewichts erreicht. In Tabelle 8 sind für die betreffenden Dampfdrucke p die Mittelwerte der Konzentration aus verschiedenen Messungen enthalten.

Tabelle 8.

Temp. des Benzols	p	c
12°	50 mm	6·8 %
15	59 „	8·5 „
17·5	66 „	10·5 „
20	75 „	12·4 „
22·5	83 „	13·5 „
25	92 „	17·5 „

Die sich daraus ergebende pc-Kurve ist in Fig. 13 gezeichnet.

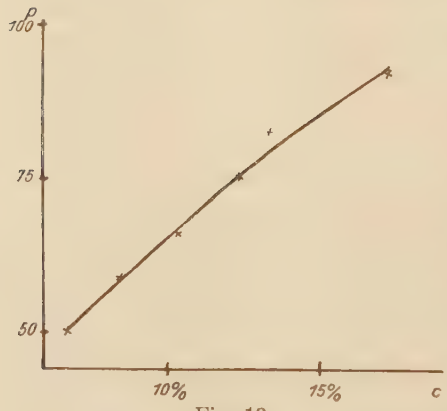

Fig. 13.

Bei höhern Dampfdrucken als 92 mm kondensiert sich Benzol in den Überleitungsröhren zwischen den beiden Thermostaten. Ein weiteres Verfolgen der Kurve zu höhern Benzolgehalten ist darum nicht möglich, wenn man die Überleitungröhren nicht heizen will.

Zunächst wurde versucht, ein bei bestimmtem Dampfdruck gesättigtes Stück Schlauch in ein Rohr einzuführen. Es liess sich jedoch dann ein eng anschliessender Glasstab nicht einschieben, was erst gelingt, wenn sich auf der Innenwand des Schlauches eine dünne Flüssigkeitsschicht befindet. Wie ja bekannt ist, muss man erst einen

Gummischlauch anhauchen, ehe man ihn prall auf ein längeres Glasrohr schieben kann.

Es wurde daher folgender Weg eingeschlagen: Ein gut gewaschenes und getrocknetes Stück Kautschukschlauch von 6 cm Länge wurde an einem Ende mit einer Nähgarnöse versehen, wie sie Fig. 14 zeigt. Im folgenden ist dieses Ende mit *g* bezeichnet. Der Kautschuk wurde 5 Sek. in flüssiges Benzol getaucht, dann schnell in ein Glasrohr gezogen und ein vorher ausgepasster Glasstab nachgeschoben. Schon nach einigen Sekunden war der Stab nicht mehr zu bewegen, auch wenn er nur etwa 1 cm eingeschoben worden war. Ein festes Anliegen ist somit sichergestellt. Die Röhrchen wurden an beiden Seiten zugeschmolzen, und die aufgenommene Menge Benzol durch Wägen bestimmt.

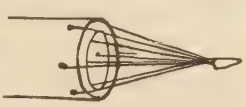

Fig. 14.

Zehn solcher Röhrchen wurden fünf Wochen gelagert, um die vollkommen ungleichmässig aufgenommene Flüssigkeit zur homogenen Verteilung zu bringen. Dass dies noch nicht erreicht ist, zeigen die nach dieser Zeit analysierten Röhrchen Nr. 9, 6, 4. Um bei dem Herausnehmen des Kautschuks aus dem Rohr einen Verlust an Benzol zu vermeiden, wurde folgendermassen verfahren. Das Glasrohr wurde an den betreffenden Stellen angeritzt, dann Rohr, Kautschuk und Stab mit einem Messer durchschlagen und die einzelnen Stücke mit dem anhaftenden Glase sofort in Wägegläser gebracht. Bei diesem Verfahren ist die Oberfläche, aus der Benzol verdampfen kann, nur sehr klein.

Der Prozentgehalt wurde bestimmt durch den Gewichtsverlust beim Liegen an der Luft. Die gefundenen Gehalte der in drei Teile zerschnittenen Schläuche sind in Tabelle 9 Nr. 9, 6, 4 angegeben.

Tabelle 9.

Nr.				Gesamtgehalt
9	11·55	11·53	17·35 g	13·1 [10·55]
6	6·47	5·67	8·37 g	6·67 [6·6]
4	8·5	7·48	9·32 g	8·58 [7·93]

In der letzten Spalte stehen die aus den einzelnen Bestimmungen erhaltenen Gesamtgehalte, dahinter in Klammern die beim Einfüllen aufgenommene Menge Benzol, ebenfalls ausgedrückt in Prozenten bezogen auf nichtimbibierte Substanz. Abgesehen von Nr. 9, wo wahrscheinlich ein Fehler unterlaufen ist, stimmen beide in Anbetracht der grossen Fehlerquellen einigermassen überein. Es gilt dies auch für die später analysierten Röhrchen. Und zwar liegen die aus der Analyse erhaltenen

Gesamtgehalte sämtlich höher als die ursprünglichen. Es wird das daran liegen, dass sich bei dem gewaltsamen Durchschlagen winzige Glassplitter festgesetzt haben, also zunächst bei Glas + Kautschuk + Benzol mitgewogen werden, dann beim Befreien des Kautschuks von den Glasteilen oder bei den folgenden Wägungen abspringen. Sie werden also als Benzol gewertet.

Die mit g bezeichneten Teilstücke weisen den grössten Gehalt auf, ebenso hat das entgegengesetzte Ende einen höhern Gehalt als das Mittelstück. Es lässt sich dies so erklären: Beim Einschieben des Glasstabes wird das im Innern des Schlauches befindliche flüssige Benzol vor ihm hergeschoben und sammelt sich an dem Ende g, von welchem aus der Schlauch in das Glasrohr eingezogen worden war. An dem andern Ende wird noch ein Tropfen nach dem Herausnehmen aus dem Benzol hängen geblieben sein.

Der Befund, dass sich nach fünfwöchentlicher Lagerung das Benzol noch nicht homogen verteilt hat, lässt auf eine geringe Diffusionsgeschwindigkeit schliessen.

Wenn man die Art der ursprünglichen Verteilung des Benzols beachtet, werden die Resultate der einem Temperaturgefälle 58°/28° ausgesetzten Präparate erklärlich. Sie sind in Tabelle 10 und Fig. 15 Nr. 10, 8, 7, 2, 3, 1, 5 in ähnlicher Weise wie beim Kieselsäurehydrat angegeben.

Tabelle 10.

Nr.	Versuchsdauer	58°	Temperaturgefälle		28°	Gesamtgehalt
10	12 Tg.	11·25 g	10·95		9·02	10·4 [10·3]
8	12 „	5·1	9·53		12·0 g	8·6 [7·48]
7	12 „	8·42 g	6·88		7·7	7·6 [7·17]
2	25 „	8·47 g	6·13		6·80	7·05 [6·97]
3	48 „	7·7 g	7·52	7·2	7·57	7·48 [7·47]
1	59 „	7·4 g	7·65	7·1	7·9	7·5 [7·22]
5	65 „	7·17 g	6·92	6·78	6·51	6·68 [6·7]

Mit Ausnahme von Nr. 8 sind alle Röhrchen derart eingesetzt, dass sich das g-Ende mit dem ursprünglich höchsten Gehalt in dem wärmern Bade befindet. Der Verlauf des Versuchs ist also derart, dass das Temperaturgefälle zunächst den Ausgleich der ursprünglichen Verteilung des Benzols beschleunigt und dann erst in einem weitern Stadium den dem Temperaturgefälle entsprechenden Zustand herstellt.

Zu Nr. 8 ist noch zu bemerken, dass an dem auf 58° erwärmten Ende die angeschmolzene Spitze abgebrochen war, so dass der Wert 5·1% wahrscheinlich zu niedrig ausgefallen ist. Jedenfalls sieht man an

diesem Versuch, dass im Gegensatz zu allen andern das Temperaturgefälle nicht ausgleichend gewirkt hat. Es scheint vielmehr der erwartete Zustand mit einer grössern Konzentration am kalten Ende zum mindesten festgehalten, wenn nicht sogar verstärkt worden zu sein.

Mit längerer Versuchsdauer nähern sich die Konzentrationen der einzelnen Teile (von Nr. 3 ab sind 4 Teile gewählt worden) immer mehr; in Nr. 1 nach 59 Tagen hat andeutungsweise sogar darüber hinaus eine Wanderung in die kältern Partien stattgefunden. Nr. 5 nach 65 Tagen zeigt ein solches Ergebnis wieder nicht. Es war hier vielleicht anfänglich bei g mehr Benzol angehäuft.

Überhaupt besteht eine Schwierigkeit bei der Deutung der Versuche darin, dass der Anfangszustand vollkommen unbekannt ist. Im ganzen ist also zu sagen, dass die Wanderungsgeschwindigkeit unter dem Einfluss des angewandten Temperaturgefälles so gering ist, dass sich nach 65 Tagen erst der höchste Konzentrationswert bei g ausgeglichen ist.

Weiter ist zu beachten, dass sich der Kautschukschlauch am wärmern Ende infolge der Wärmeausdehnung unter einem höhern Druck befindet.

Eine annähernde Übersicht über die Grösse der zu erwartenden Konzentrationsdifferenz lässt sich nicht gewinnen, da die Isotherme für 58° nicht bestimmt ist.

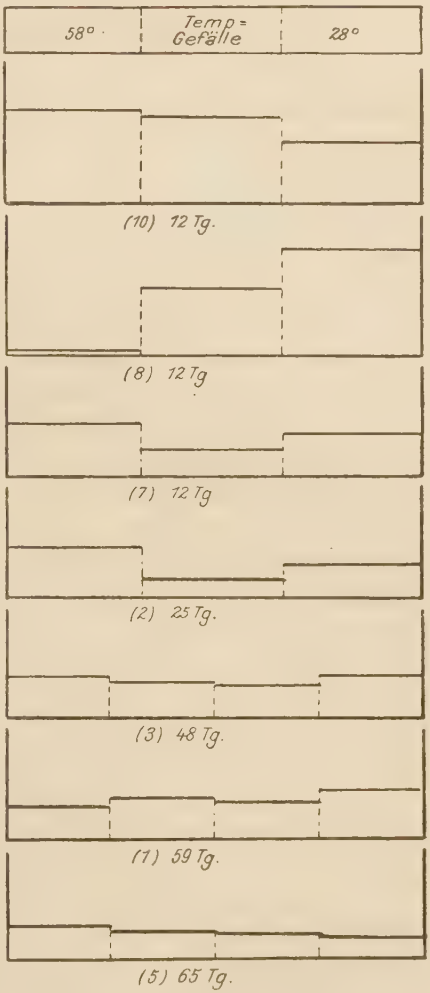

Fig. 15.

Jedenfalls scheint das negative Resultat aus den Versuchen hervorzugehen, dass das Benzol, also die flüchtige Komponente, nicht zur höhern Temperatur geht. Denn dieser Zustand war anfänglich in den Röhrchen vorhanden und wäre dann im Temperaturgefälle festgehalten

worden. Es würde dieses Ergebnis mit dem bei dem Kieselsäurehydrat gefundenen übereinstimmen, wo auch die flüchtigere Komponente zum kalten Ende geht. Das Benzol als gelöste Komponente zu betrachten, wäre bei dem hochmolekularen Kautschuk wieder nicht eindeutig.

Thermolyse von Metalloxyden in Gläsern.

Borsäuregläser.

Dass das Ludwig-Soretsche Phänomen auch in einer zweiten Klasse von isotropen festen Körpern, den Gläsern, unter günstigen Umständen nachweisbar ist, zeigen die folgenden Untersuchungen an gefärbten Borsäuregläsern. In reinem B_2O_3 konnte nicht eine genügende Menge von gefärbtem Metalloxyd gelöst werden, so dass die Färbung einigermassen deutlich war. Es traten bei grösserem Zusatz die von Guertler[1]) studierten Entmischungserscheinungen ein. Es wurde daher 25% Borax zugesetzt, wodurch eine Rekristallisation noch nicht hervorgerufen, andererseits aber genügend Oxyd aufgenommen wurde. Es wurden 0·15% CoO zunächst in Borax homogen im Gebläse verschmolzen, dann allmählich geschmolzenes B_2O_3 zugesetzt und unter Umrühren mehrere Stunden geglüht, bis keine Wasserblasen mehr aus der Masse aufstiegen. Mit der völlig homogenen Masse wurde ein Platinschiffchen bis fast zum Rande angefüllt, dieses dann schnell in ein Kaliglasröhrchen eingeschmolzen, damit sich das B_2O_3 durch Wasseranziehen nicht trübte. Glasrohr und Schiffchen wurden dann etwa 2 cm in einen kleinen Gasofen hineingesteckt und so hoch erhitzt, dass das im Ofen befindliche äussere Ende eben zu erweichen begann. Es geschah dies bei etwa 800° zwischen Glaswand und Ofen. Es ist dies die möglichst günstige Anordnung mit dem stärksten Temperaturgefälle.

Nach einiger Zeit belegte sich der äussere kältere Teil mit einem weissen Sublimat, wie es sich auch auf der durchsichtigen Masse beim Liegen an der Luft niederschlägt.

Ob eine Wanderung des gelösten CoO stattfand, konnte nicht festgestellt werden, da sich nach 5 bis 6 Tagen etwa 1·5 cm vom erwärmten Ende ein Kristallisationszentrum bildete, das nach dem wärmern Ende vordrang und nach 6 Tagen etwa eine Dicke von 0·7 cm besass. An dem wärmern Ende war die Masse bedeutend intensiver gefärbt: Das CoO war vor den wachsenden Kristallen hergeschoben worden. Überdies liess sich bei dieser Anordnung die Färbung in den Einzelheiten nicht gut erkennen.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 40, 225 (1904).

Es wurde daraufhin versucht, ob nicht eine Diffusion schon dann eintritt, wenn das Glas an der höher temperierten Stelle nicht bis zum Erweichen gebracht wird. Zu diesem Zwecke wurde die in gleicher Weise hergestellte gefärbte Masse glühend in eine polierte Metallrinne ausgegossen, wodurch nach einiger Übung ein vollkommen durchsichtiges, gleichmässig gefärbtes Glasstäbchen von etwa 8 cm Länge hergestellt werden konnte. Dieses wurde direkt heiss in ein gut getrocknetes Kaliglasröhrchen von möglichst passendem Kaliber eingeschmolzen. Das Ende des Röhrchens wurde bis zu 2·8 cm mit Asbestpapier fest in eine Eisenhülle von 3 mm Wandstärke eingeführt und diese innerhalb einer Asbesthülle mit einer Gasflamme erwärmt. Zwischen Glas- und Eisenwand befand sich die Lötstelle eines Thermoelementes.

Durch einige Vorversuche wurde die Temperatur des ersten Erweichens festgestellt, was sich sofort durch Anschmelzen des Borsäurestäbchens an die Glaswand bemerkbar machte. Es trat dies ein bei 385°. Die eigentliche Versuchstemperatur wurde 15° niedriger gewählt, um sicher zu sein, dass das Phänomen wirklich in einem festen Glase beobachtet wird. Ein weisser Belag an dem kalten Ende trat nur in Spuren auf.

Nach etwa einer Woche zeigte sich deutlich eine schmale, das ganze Stäbchen durchdringende Aufhellung, und zwar gerade an der Stelle, wo sich das Temperaturgefälle befand. Nach der kältern Seite dagegen eine zunächst schwache, dann später intensiver werdende Verdunklung. Dabei blieb das Glas vollkommen klar. In Fig. 16 ist ein Stäbchen nach etwas über einwöchentlicher Versuchsdauer gezeichnet und darunter nach dem Augenmass die Konzentration des CoO, proportional der Intensität der Färbung gesetzt.

Die erste Verschiebung findet innerhalb des Temperaturgefälles statt, Maximum und Minimum der Konzentration zu beiden Seiten der Mitte des Gefälles sind scharf ausgeprägt.

Bei längerer Versuchsdauer — bis zu vier Wochen — verbreitern sich die Streifen. Besonders der wärmere Teil hellt sich immer mehr auf, während sich der dunkle Streifen nur langsam verbreitert, dabei aber etwas dunkler wird. Nach Schluss des Versuchs zeigte sich etwa die Konzentrationsverteilung, wie sie in Fig. 16 für 26 Tage angegeben ist.

Der Versuch wurde fünfmal wiederholt; jedesmal war der Verlauf derselbe. Die Verschiebung des gelösten Stoffes findet in dem warmen Teile schneller statt, während sich das Maximum der Konzentration an der kältern Seite bedeutend länger erhält, hier sogar innerhalb der

im Vergleich zur Diffusionsgeschwindigkeit kurzen Zeit dauernd erhalten bleibt.

Zur Prüfung, ob auch eine Wanderung von Borax stattgefunden hat, wurde das in Fig. 16 veranschaulichte Stäbchen ungefähr in die eingezeichneten Teile 1, 2, 3, 4 zerschnitten. Der Natriumgehalt wurde durch Abdampfen mit *HF* und Glühen zur Entfernung des BF_3 ermittelt. Für die einzelnen Abschnitte ergab sich:

	1	2	3	4
Na:	4·78%	4·61%	4·63%	4·76%

Die grösste Differenz der erhaltenen Werte beträgt 0·17%, liegt also innerhalb der Analysenfehler. Ein solcher Fehler ist wegen der starken Hygroskopizität des borsäurereichen Glases möglich.

Es wurde noch ein Versuch mit einem B_2O_3-Stäbchen ohne Zusatz von Borax gemacht, das mit *CuO* ganz schwach grünlichgelb gefärbt war. Es konnte jedoch bei der wenig günstigen und schwachen Färbung eine Aufhellung nicht sicher festgestellt werden, wenn auch eine Andeutung vorhanden war.

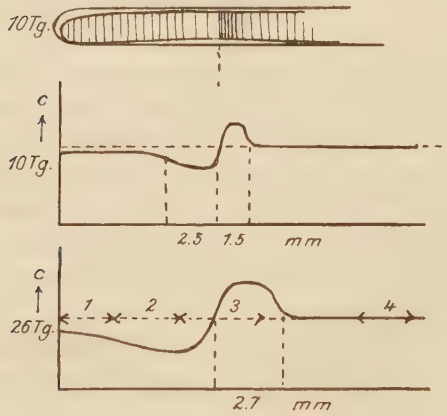

Fig. 16.

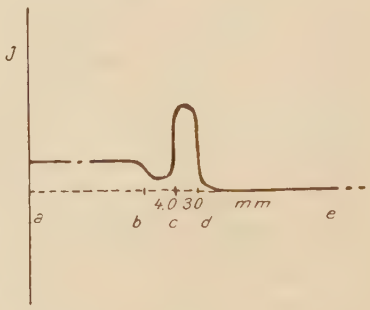

Fig. 17.

Silikatgläser.

Aus gewöhnlichen mit Metalloxyden gefärbten Glasplatten wurden kleine Stäbchen geschnitten, das eine Ende, bis 2·8 cm mit Nickelfolie umkleidet und dann ebenso weit in einen ähnlichen Ofen eingeführt. Die Temperatur des Weichwerdens konnte daran erkannt werden, dass sich die mit dem Diamant scharf geritzten Ränder etwas abrundeten. Es wurde immer bis etwa zu 620° erhitzt.

Bei einem braungelben Eisenmanganglase trat zuerst eine Änderung der Farbe auf. Das Stäbchen hatte nach etwa 4 Tagen das Aus-

sehen, wie es Fig. 17 zeigt, wo als Ordinate die ungefähre Intensität der Färbung J aufgetragen ist.

An der Austrittsstelle aus dem Ofen zeigte sich ein stark dunkler Streifen *cd* von 3 mm Breite. Die Verdunklung durchsetzte den Stab in seiner ganzen Dicke in derselben Breite, wie durch Anschleifen festgestellt wurde. Links davon befindet sich zum heisseren Ende hin ein breiterer heller Streifen *bc*, der kontinuierlich in *cd* übergeht. Der im Ofen befindliche Teil *ab* ist jedoch auch etwas dunkler geworden, und ebenso ist *bc* dunkler als der unverändert gebliebene kalte Teil *de*. Die nach dem Augenmass bestimmte Farbintensität ist in Fig. 17 wiedergegeben: die horizontale punktierte Linie stellt die ursprüngliche Färbung dar.

Bei drei gleichen Stäbchen trat jedesmal dieselbe Erscheinung ein. Mit dem gesamten erwärmten Teile *ad* ist eine Änderung vor sich gegangen. Es handelt sich dabei nicht um eine Ausscheidung ultramikroskopischer Teilchen im Glase; denn durch ultramikroskopische Untersuchung, für deren Ausführung ich Herrn Dr. Bachmann zu Dank verpflichtet bin, liess sich keine Inhomogenität nachweisen.

Es bleibt nur die Erklärung übrig, dass sich enthaltene Oxydule in Oxyde umwandeln. Durch Titration des schnell in kochender verdünnter Flussäure gelösten Glases mit $KMnO_4$ wurde Oxydul im Glase nachgewiesen.

Dieser Oxydationsvorgang wird von einer Thermolyse überlagert, wodurch der hellere Streifen *bc* und der bedeutend dunklere *cd* ihre Erklärung finden.

In einem grünen Chromglase trat die Verdunklung im gesamten erwärmten Teil nicht auf. Nach einem Tage zeigte sich auch hier bei 2·8 cm vom erwärmten Ende ein schmaler dunkler Streifen. Das Glas blieb vollkommen durchsichtig, zeigte auch im Ultramikroskop keine Inhomogenität. Nach 2 Tagen verbreiterte sich der dunkle Streifen auf 2 mm, und von 2·4 bis 2·8 cm entstand eine schwach angedeutete Aufhellung. Die angenäherte Farbintensität ist in Fig. 18 wiedergegeben. Ausserhalb des Temperaturgefälles nach beiden Seiten ist die Farbe unverändert geblieben.

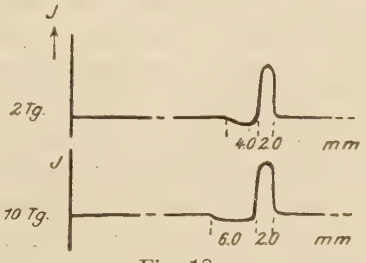

Fig. 18.

Eine weitere Änderung tritt nur sehr langsam ein. Nach 10 Tagen hat sich der dunkle Streifen nicht messbar weiter verbreitert. Die Aufhellung ist etwas weiter nach links bis 2·2 cm vorgedrungen, wie es in Fig. 18 angedeutet ist.

Das Phänomen ist in beiden Fällen nicht so deutlich wie bei den Borsäuregläsern. Auch besteht darin ein charakteristischer Unterschied, dass im letztern Falle die Aufhellung zuerst deutlich sichtbar wurde, während bei den Silikatgläsern der dunkle Streifen sofort auftritt und die Aufhellung immer nur schwach sichtbar bleibt.

Für eine Thermolyse auch in diesen Fällen spricht das Auftreten einer Aufhellung überhaupt und der Umstand, dass sich der helle Streifen mit der Zeit verbreitert.

In einem blauen *CoO*-Glase war nach dreiwöchentlichem Erhitzen irgendeine Farbänderung nicht wahrzunehmen. Während also die Oxyde von Eisen, Mangan und Chrom zum kalten Ende wandern, ist dies merkwürdigerweise für Kobalt nicht nachweisbar.

Eine allgemeine Regel, dass die gelösten Oxyde nach der kalten Seite wandern, darf man auf Grund der Feststellungen noch nicht aussprechen.

Zum Vergleich wurden einige gleiche Versuche mit Stäbchen aus Goldrubinüberfangglas gemacht. Nach einem Tage verdunkelte sich der erwärmte Teil etwas, was nach Zsigmondy auf Ausscheidung neuer ultramikroskopischer Partikelchen hinweist. Im Temperaturgefälle trat jedoch ein heller und entsprechender dunkler Streifen nicht auf. Bei etwas höherer Temperatur verschwand dann die Färbung durch Auflösen der Goldteilchen, und zwar zuerst am heissesten Ende.

Die Versuche über die Wanderung von Oxyden in Borsäure- und Silikatgläsern haben zum ersten Male gezeigt, dass auch in Stoffen von sehr grosser Viskosität die gelösten Körper unter dem Einfluss eines Temperaturgefälles beweglich sind.

Die Übertragbarkeit des bei flüssigen Lösungen beobachteten Ludwig-Soretschen Phänomens auf die Differentiation der Massen in den unterirdischen Magmabassins ist schon von verschiedenen Forschern vermutet worden[1]). Von anderer Seite wurde ein solcher Einfluss nicht anerkannt wegen der hohen Viskosität der Massen. Durch meine Versuche ist dieser Einwand entkräftet, da unter günstigen Umständen eine Verschiebung schon in kurzer Zeit merklich ist. F. Loewinson-Lessing hat jedoch in seiner kritischen Zusammenstellung der Gründe für die Differentiation der Eruptivgesteine vor einer allgemeinen Anwendung der Soretschen Regel gewarnt.

In dieser Frage eine Entscheidung zu treffen, reichen die wenigen,

[1]) Zusammenstellung bei F. Loewinson-Lessing, Compte rendu VII session du Congrès geologique Petersbourg 1897 und C. Doelter, Handbuch der Mineralchemie 1912. S. 800.

und noch in ganz speziellen einfachen Versuchen erhaltenen Versuchsdaten nicht aus.

Thermolyse in Mischkristallen von Dibenzyl-Azobenzol.

Wie schon eingangs erwähnt, macht es die Analogie zwischen flüssigen Gemischen und Mischkristallen wahrscheinlich, dass auch bei den letztern eine Bewegung der Komponenten in einem Temperaturgefälle gegeneinander stattfinden kann. Als geeignetes System erwies sich eine feste Lösung des roten Azobenzols in dem farblosen Dibenzyl. Das Diagramm[1]) lässt eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen mit einem Minimum bei 43·5° erkennen. Der Schmelzpunkt des Azobenzols liegt bei 68·1°; derjenige von Dibenzyl bei 51·8°.
Die Substanzen wurden von Kahlbaum bezogen und ohne Umkristallisation verwandt.

Ein Gemenge mit 2% Azobenzol wurde geschmolzen und in gewöhnliche U-förmige Kristallisationsröhrchen von 1 mm Durchmesser eingeführt. Von einer Seite wurde angeimpft und der Fortschritt der Kristallisation bis ungefähr zur Biegung des Röhrchens abgewartet. Dann wurden die Röhrchen schnell in ein Bad von 49·3° eingetaucht und durch langsame Kristallisation in der zweiten Hälfte möglichst homogene Mischkristalle nach oben wachsen gelassen. Im Laufe von 10 Stunden wurde dabei die Temperatur des Bades allmählich bis auf 36° gebracht. Bei 39° war die gesamte Masse kristallisiert. Bei weiterer Abkühlung an der Luft bildeten sich in der Kristallsäule Risse senkrecht zur Rohrachse in Abständen von etwa 2 cm. Die Länge der Stücke genügte dem vorliegenden Zwecke.

Drei solcher Röhrchen wurden bis zu einer bestimmten Marke — innerhalb eines zusammenhängenden Kristallstückes — auf einem Schwimmer in ein Bad von 35° eingetaucht, also bei einer Temperatur, wo noch die gesamte Masse fest ist. Das Bad wurde nicht gerührt, um ein scharfes Temperaturgefälle zu erzielen.

Nach etwa 10 Tagen zeigten sich die ersten Änderungen an der Trennungsstelle warm-kalt. Nach 20 Tagen hatte sich bei Röhrchen I nach der wärmern Seite der Trennungsstelle ein 3 mm breiter dunkler und nach der kältern Seite ein 2 mm breiter heller Streifen gebildet und in gleicher Weise bei II eine Verdunklung von 3 mm und Aufhellung von 5 mm. Bei Röhrchen III, das einen Durchmesser von 1·5 mm besass, war Aufhellung und Verdunklung nur schwach angedeutet.

---

[1]) Hasselblatt, Zeitschr. f. physik. Chemie **83**, 1 (1913).

Die Kristallsäule hatte sich an der Seite, wo schnelle Kristallisation stattgefunden hatte, nachträglich homogenisiert und zeigte bei I und II Andeutungen von hellen und dunklen Streifen.

Es scheint also aus den Versuchen das Resultat hervorzugehen, dass das Azobenzol, in diesem Falle also die gelöste Komponente, zum warmen Teile hinwandert.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, einen Aufschluss über die Verteilung der Komponenten in festen amorphen wie anisotropen Gemischen unter dem Einfluss eines Temperaturgefälles zu erlangen.

1. Im Falle wasserhaltiger fester Körper mussten die Untersuchungen auf nicht kohärente Systeme, insbesondere auf gepulvertes Kieselsäurehydrat in Röhrchen, beschränkt werden. Das Wasser geht im Temperaturgefälle zur kalten Seite.

Im Anschluss daran wurde der Einfluss eines Temperaturgefälles auch auf wasserhaltige Körper mit einer diskontinuierlichen Änderung der Dampfspannungskurve untersucht.

2. Für das System Kautschuk-Benzol wurde wahrscheinlich gemacht, dass ebenfalls die flüchtige Komponente zum kalten Teile geht.

3. In Borsäure- und Silikatgläsern gelang es, die Wanderung einiger Oxyde nach der kalten Seite nachzuweisen, und es wurde auf die Anwendbarkeit für die Differenzierung der Magmen hingewiesen.

4. In dem Mischkristallsystem Dibenzyl-Azobenzol geht das darin mit 2 % gelöste Azobenzol zur warmen Seite.

Ein einheitlicher Gesichtspunkt für die Richtung der Verschiebung im Temperaturgefälle hat sich nicht erkennen lassen.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh.-Rat Prof. Dr. G. Tammann, bin ich für die Überlassung seiner Ideen zur weitern Ausarbeitung und experimentellen Prüfung, sowie für seine stets bereitwilligst gewährten Ratschläge zu aufrichtigem Danke verbunden.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie.

Lebenslauf.

Ich, Hermann Wessels, preussischer Staatsangehöriger, evangelischer Konfession, wurde am 23. Juni 1891 zu Ruhrort als Sohn des Lehrers Gerhard Wessels geboren. Meine Schulbildung genoss ich am Reformrealgymnasium zu Duisburg-Meiderich, welches ich Ostern 1909 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Ich widmete mich dem Studium der Physik, Mathematik und Chemie zunächst ein Semester an der Universität Göttingen, dann zwei in München und eins in Berlin; kehrte darauf Ostern 1911 nach Göttingen zurück, um mich insbesondere der physikalischen Chemie zuzuwenden. Ich besuchte hier die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

Ambronn, Haar, Hilbert, Kötz, Landau, Pompeckj, Riecke, Simon, Tammann, Toeplitz, Voigt, Wallach, Wiechert, Zsigmondy. Allen diesen meinen hochverehrten Lehrern fühle ich mich zu stetem Dank verpflichtet.

Druck von Poeschel & Trepte in Leipzig.